



FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN QUÍMICA

TRABAJO FIN DE GRADO

CURSO ACADÉMICO [2015-2016]

TÍTULO:

**SÍNTESIS DE MATERIALES MOLECULARES: POLÍMEROS
CONDUCTORES**

AUTOR:

SARAY MARTÍNEZ PINA

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado la síntesis y caracterización de polímeros conductores como la polianilina, el poli(o-aminofenol) y además un copolímero compuesto por los dos anteriores, poli(anilina-co-o-aminofenol). Éstos pueden ser sintetizados de diversas formas, entre las cuales se ha elegido la oxidación química, ya que proporciona una mayor cantidad de producto. Para llevar a cabo las síntesis, se usa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante en proporción estequiométrica con el reactivo principal para sintetizar cada uno de los polímeros. Se realiza una medida del potencial de la disolución y una vez finalizada la reacción, se filtran y lavan los productos obtenidos con ácido clorhídrico y agua. En el caso de la polianilina, la mitad del producto obtenido, es lavado además con amoníaco, para obtener la polianilina emeraldina base.

Una vez sintetizados todos los polímeros, se procede a la caracterización de cada uno de ellos mediante diferentes técnicas. Mediante análisis elemental, se obtienen los porcentajes másicos y se relacionan con las estructuras teóricas de cada polímero sintetizado. Con los espectros de IR obtenidos con FTIR, se comprueban cuáles son las bandas más importantes de las estructuras químicas. A través de la técnica de XPS se observan las energías de ligadura de cada uno de los átomos presentes en los polímeros, pudiendo así determinar porcentajes atómicos y másicos y el grado de dopaje de cada una de las muestras. Mediante la solubilidad, se comprueba que los polímeros conductores presentan una baja solubilidad, pero que utilizando el disolvente adecuado y modificando la polianilina, se puede aumentar ese valor de solubilidad. Por último, al medir la conductividad eléctrica, se observa que la polianilina sintetizada presenta una adecuada conductividad, y que el copolímero también la presenta pero con varios órdenes de magnitud menor.

Palabras clave: polímeros, polianilina, aminofenol, copolímero.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of conductive polymers like polyaniline, poly (o-aminophenol) and also a copolymer made of PANI and AMF, poly (aniline-co-o-aminophenol) have been done. The method used for the polymerization has been chemical oxidation because it provides a greater amount of product. To perform the synthesis, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ is used as oxidizing agent in stoichiometric ratio with the monomers used to synthesize each polymer. The potential of the solution is measured during the polymerization in order to know when the reaction has finished. The obtained polymers have been filtered and washed with hydrochloric acid and water. In the case of polyaniline, half of the obtained product is also washed with ammonia to give polyaniline emeraldine base.

The characterization of the different polymers have been done using different techniques. By elemental analysis, the mass percentages are obtained and it has been related to the theoretical values of each synthesized polymer. FTIR spectroscopy has been performed in order to check chemical structures. XPS spectroscopy, the oxidation states of the different atoms present in the polymers are obtained and also the atomic and mass percentages and degree of doping of each of the samples have been determined. It is found that the conducting polymers obtained have a very low solubility, however using the appropriate solvent and modifying the polyaniline the solubility can be increased. Finally, the polymers show good electrical conductivity, however, the modification of the polyaniline with a substituent like an alcohol produces a decrease in the conductivity several orders of magnitude.

Keywords: polymers, polyaniline, aminophenol, copolymer.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Polímeros conductores	1
1.1.1 Definición	1
1.1.2 Clasificación de los polímeros	1
1.2 Historia de los polímeros	2
1.3 Conductividad eléctrica de los polímeros	3
1.3.1 Clasificación de los polímeros conductores	6
1.3.2 Métodos de síntesis	6
1.4 Polianilina	7
1.4.1 Mecanismo de polimerización	8
1.5 o-Aminofenol	10
1.5.1 Mecanismo de polimerización	10
1.6 Copolimerización anilina con o-aminofenol	11
1.6.1 Mecanismo de polimerización	11
1.7 Objetivos	12
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	13
2.1 Síntesis Química PANI	13
2.2 Síntesis AMF	15
2.3 Síntesis copolímero PANI/AMF	15
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	17
3.1 Análisis elemental	17
3.2 Conductividad	17
3.3 Espectroscopía FTIR	20
3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	21
3.5 Métodos experimentales	23
3.5.1 Solubilidad	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1 Análisis elemental	25
4.2 Conductividad	28
4.3 Espectroscopía FTIR	31
4.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	36
4.5 Métodos experimentales	44
4.5.1 Solubilidad	44
5. CONCLUSIONES	46
6. REFERENCIAS	47

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Polímeros conductores

1.1.1 Definición

Un polímero es una macromolécula formada a partir de numerosas unidades estructurales repetidas. Estas unidades, más pequeñas e idénticas, son denominadas monómeros. Su formación consiste en la unión de los monómeros mediante un proceso de polimerización^[1]. El tamaño de la cadena de un polímero puede definirse por su masa, o por el número de unidades repetidas presentes en la macromolécula (grado de polimerización)^[1]. En cambio, asignar un peso molecular al polímero, no resulta tan fácil como en el caso de las pequeñas moléculas^[2,3,4] ya que las cadenas producidas mediante las reacciones de polimerización, no suelen tener la misma longitud. Además, las cadenas formadas no siempre son completamente lineales, puesto que pueden ocurrir reacciones laterales, produciendo cadenas ramificadas o incluso obteniéndose redes tridimensionales formadas por el entrecruzamiento de dos cadenas diferentes (Figura 1).

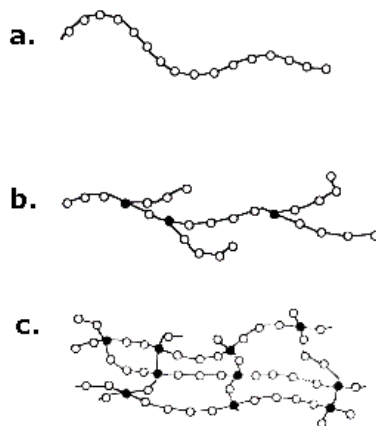


Figura 1. Representación de las diferentes cadenas en polímeros. a. Lineal, b. Ramificada, c. Entrecruzada

1.1.2 Clasificación de los polímeros

Respecto a la clasificación de los polímeros, puede realizarse de diversas formas, según el origen (natural o sintético), por su estructura molecular (lineal o ramificada), según sus reacciones de formación (adición o condensación), etc. No obstante, en este trabajo la clasificación general de los polímeros se realizará en función de sus propiedades mecánicas y térmicas, y siguiendo este modo, los polímeros se clasifican en tres grupos^[5]:

- Elastómeros

Son polímeros que tienen como cualidad la elasticidad, pueden ser deformados y una vez desaparecido el agente causante de la pérdida de su forma, retornan a su estado original. Un ejemplo son los cauchos, tanto naturales como sintéticos.

- Termoplásticos

Son materiales rígidos a temperatura ambiente, pero que al elevar su temperatura, se vuelven blandos y moldeables. Éstos, pueden volver a calentarse un cierto número de veces para proporcionarles nuevas formas sin que se produzca un cambio significativo en sus propiedades. Un ejemplo de ellos son el poliestireno y polietileno.

- Termoestables

Son materiales rígidos, frágiles y con cierta resistencia térmica. Adquieren una forma permanente, por lo que no es posible volver a fundirlos y darles una nueva forma, ya que al calentarlos a una temperatura muy alta se degradan. La baquelita es un ejemplo de éstos.

Una de las propiedades que caracteriza la mayoría de los polímeros, es la baja conductividad eléctrica, y por este motivo, una de sus muchas aplicaciones es la de aislante en equipos eléctricos. Pero esa mayoría excluye un tipo de polímeros que tiene la capacidad de conducir la corriente eléctrica, y éstos son los polímeros conductores^[6].

Los polímeros conductores han alcanzado una gran importancia en los últimos años debido a sus propiedades, además de tener una preparación sencilla que no supone grandes costes. Por ello, éstos son usados en numerosas aplicaciones, como son células solares, baterías ligeras, diodos emisores de luz (LED), agentes de protección de la corrosión, sensores, visores electrocrómicos, etc. Pero, estos polímeros presentan la desventaja de tener una baja solubilidad en los disolventes habituales, por lo que limita algunas de sus aplicaciones, de ahí que se esté investigando en la síntesis de polímeros conductores de diferente naturaleza química y que contengan grupos funcionales que mejoren la procesabilidad de éstos^[7].

1.2 Historia de los polímeros conductores

La polianilina fue uno de los primeros polímeros conductores conocidos, ya que el término “negro de anilina” empezó a utilizarse sobre el año 1835, para describir los

productos obtenidos a partir de la oxidación de la anilina. En 1840, Fritzsche realizó la primera publicación en la cual se informaba de la oxidación de la anilina, sin embargo, aún no se conocían sus propiedades como conductor electrónico^[8,9].

Alrededor de 1910, se estudió la posible estructura que podía tener la anilina tras su oxidación y además se descubrió que podía obtenerse en distintos estados de oxidación^[10]. Igualmente, sobre esta época, también se estudio la polimerización química del pirrol^[11].

En el año 1950, Khomutov y Gorbachev estudiaron la electrooxidación de la anilina, y posteriormente, en 1962, Mohilner y sus colaboradores, volvieron a revisar este proceso, llegando a la conclusión de que la oxidación tenía lugar a través de un mecanismo de radicales libres, por el cual se obtenía la estructura emeraldina^[12].

Más adelante, se caracterizaron polímeros conductores procedentes del pirrol, tiofeno o furano y además se describió la conductividad eléctrica de la polianilina^[13].

Sobre 1975, empezó a surgir el interés en los polímeros conductores, ya que Shirakawa, MacDiarmid and Heeger, descubrieron que al obtener poliacetileno oxidado con vapores halogenados, su conductividad aumentaba varios órdenes de magnitud en comparación con el poliacetileno oxidado de la forma tradicional. Gracias a ello, proporcionaron una nueva ruta química para la obtención de materiales conductores, lo que les llevó a ganar el premio Nobel de Química en el año 2000^[14].

Durante unos años el poliacetileno fue uno de los polímeros conductores más estudiados, pero debido a su inestabilidad química en presencia de oxígeno, otros polímeros como la polianilina el polipirrol y el tiofeno comenzaron a ganar importancia, siendo actualmente el grupo de polímeros conductores más estudiados^[15].

1.3 Conductividad eléctrica de los polímeros

La conducción eléctrica se explica a través de la teoría de bandas, la cual expresa que se debe al movimiento de electrones, ya que estos se mueven por distintos estados de energía a los cuales se les conoce como bandas. Dichas bandas, pueden estar vacías, llenas o parcialmente ocupadas. El movimiento de electrones sólo se produce en bandas que están parcialmente llenas, por tanto, si la banda está parcialmente desocupada, el paso de electrones a estados desocupados es factible. En cambio, si la banda se encuentra llena, los electrones no podrán pasar de un estado a otro y no se producirá la conducción de la corriente^[16]. Se pueden diferenciar dos tipos de banda en función del grado de electrones que posean: la banda de valencia, que es la banda en la cual existe

un mayor grado de ocupación de electrones de valencia, y la banda de conducción, que es el nivel energético superior a la banda de valencia que se encuentra desocupado.

De este modo, y según cuenta la teoría de bandas, se pueden diferenciar tres tipos de materiales (Figura 2):

- Conductores

En ellos, la banda de valencia se encuentra parcialmente llena, y la banda de conducción se sitúa solapada a la banda de valencia y por este motivo, los electrones pueden pasar de un nivel a otro.

- Semiconductores

Los semiconductores, tienen la banda de valencia completamente llena y la de conducción vacía. Además de esto, las bandas no se encuentran superpuestas, están separadas por una pequeña diferencia energética, sin embargo, al aplicar un mínimo aporte de energía, los electrones pueden desplazarse de una a otra banda.

- Aislantes

Al igual que en los semiconductores, la banda de valencia se encuentra llena y la de conducción completamente vacía. Del mismo modo, las bandas están separadas por una diferencia energética, pero en este caso, la diferencia es mayor, por lo que resulta imposible que los electrones pasen de un nivel a otro incluso aplicándole energía, ya que las bandas se encuentran muy alejadas la una de la otra.

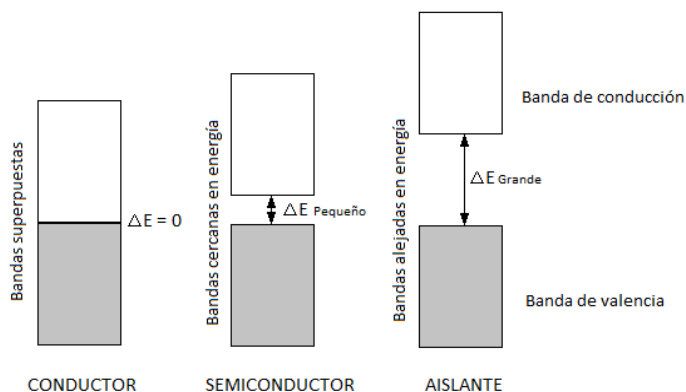


Figura 2. Representación de las bandas en un material conductor, semiconductor y aislante.

Los polímeros conductores, presentan separación entre sus bandas, por lo que generalmente, se comportan como semiconductores. Para conseguir que éstos muestren propiedades conductoras, se modifica la cantidad de electrones de las bandas mediante el dopado, que consiste en la oxidación o reducción del polímero. Existen dos tipos de dopados, los tipo p, que se encargan de extraer electrones de la banda de valencia para dejar la molécula cargada positivamente, y los tipo n que aportan electrones a la banda

de conducción, cargando a la molécula negativamente. Al dopar el polímero, se genera un cambio en la posición de los enlaces de los átomos, dando lugar a dos tipos de estructuras posibles:

- Polarón o también llamado radical catiónico, es un electrón que se encuentra desapareado y asociado a una carga positiva. La Figura 3 muestra la representación de las bandas en un polarón, y la Figura 4 muestra la estructura polarónica en el polipirrol.

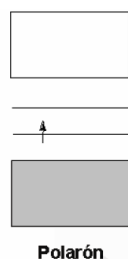


Figura 3. Representación de las bandas en un polarón.

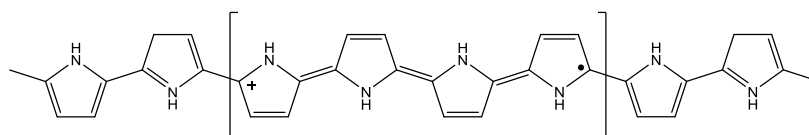


Figura 4. Estructura polarónica del polipirrol (PPy)

- Bipolarón o también llamado dicatión, corresponde a dos cargas positivas o negativas que se encuentran limitadas en una pequeña región de la cadena polimérica. En otras palabras, es el resultado de la combinación de 2 polarones^[17,18]. La Figura 5 muestra la representación de las bandas en un bipolarón y la Figura 6 la estructura bipolarónica del polipirrol.

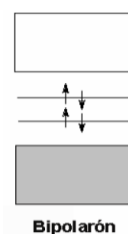


Figura 5. Representación de las bandas en un bipolarón.

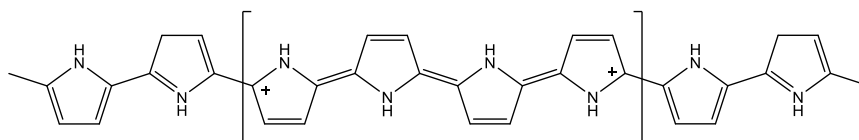


Figura 6. Estructura bipolarónica del polipirrol (PPy)

1.3.1 Clasificación de polímeros conductores

Los polímeros conductores, pueden clasificarse en dos grupos diferentes en función de si su conductividad pertenece a una propiedad intrínseca del material o a modificaciones.

- Polímeros intrínsecamente conductores

Son los polímeros en los cuales la conductividad eléctrica es una propiedad intrínseca del material. Para que presente esta propiedad, es necesario que contenga un sistema de enlaces π conjugados a lo largo de la cadena del polímero. El poliacetileno (PAC), el polipirrol (PPy), el polifurano (PF), el politiofeno (PTh) o la polianilina (PANI) son algunos ejemplos de polímeros conductores intrínsecos (Figura 7).

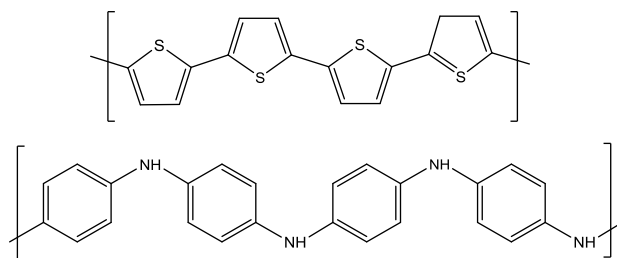


Figura 7. Estructura de polímeros conductores intrínsecos: politiofeno (arriba), polianilina (abajo)

- Polímeros extrínsecamente conductores

Son los polímeros cuya conductividad es debida a la adición de materiales conductores, por lo que la conductividad no es una propiedad del propio polímero. Los materiales que se añaden para hacerlo conductor suelen ser materiales conductores, como por ejemplo el grafito.

1.3.2 Métodos de síntesis

Entre los métodos de síntesis más habituales de los polímeros conductores podemos encontrar:

- 1) **Síntesis directa catalizada:** Método desarrollado por Shirakawa^[14] en 1977, en este caso la pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador de Ziegler-Natta (aluminios alquílicos junto con haluros de titanio), y al hacer pasar una corriente de acetileno se obtiene una película brillante y plateada de poliacetileno, debido a un exceso de catalizador.
- 2) **Oxidación química del monómero**^[19]: En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero, como por ejemplo el Fe^{3+} en disoluciones de pirrol, obteniendo

un precipitado negro de polipirrol o con persulfato amónico en disolución ácida de anilina dando lugar a polianilina (PANI).

- 3) **Oxidación electroquímica**^[15]: Análoga a la oxidación química, pero mediante un proceso heterogéneo, teniendo lugar sobre la superficie de un electrodo.
- 4) **Oxidación en plasma**^[20,21]: En este caso la generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.
- 5) **A partir de polímeros precursores**: Se utiliza un polímero precursor, generalmente soluble, que es aplicado sobre la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.
- 6) Existen otros métodos menos utilizados, polimerización fotoiniciada, polimerizaciones por condensación, síntesis por emulsión inversa^[22] o más recientemente mediante la oxidación del monómero con un intermedio catódicamente electrogenerado durante la reducción del O₂ disuelto^[23].

1.4 Polianilina

La polianilina es uno de los polímeros conductores que más interés ha causado en el ámbito científico, ya que su obtención es sencilla y presenta unas muy buenas propiedades conductoras. No obstante, presenta algunos inconvenientes como su baja solubilidad en disolventes comunes, además de ser inestable a las temperaturas de procesado.

Está formado mediante polimerización por adición y se compone de unidades estructurales repetidas del monómero anilina.

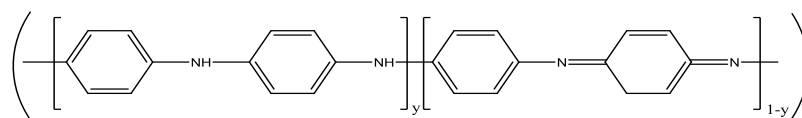


Figura 8. Modelo estructural de la PANI (izquierda fragmento aril-amina, derecha fragmento quinona-imina)

La figura 8 muestra la estructura de la polianilina, el subíndice “y” representa la fracción de unidades completamente reducidas, y el subíndice “1-y” corresponde a las unidades oxidadas. En cuanto al estado de oxidación, éste puede variar desde 0 hasta 1, lo que indica que la polianilina puede existir en diversos estados de oxidación, lo que confiere al polímero diferentes propiedades físicas y químicas y además se producen cambios en su estructura.

La estructura de la PANI (Figura 9) comprende desde la forma completamente reducida conocida como leucoemeraldina, donde $y=1$, hasta la forma completamente oxidada, llamada pernigranilina donde $y=0$. El estado intermedio de oxidación con $y=0,5$ se conoce como emeraldina y es la forma conductora de la polianilina^[24].

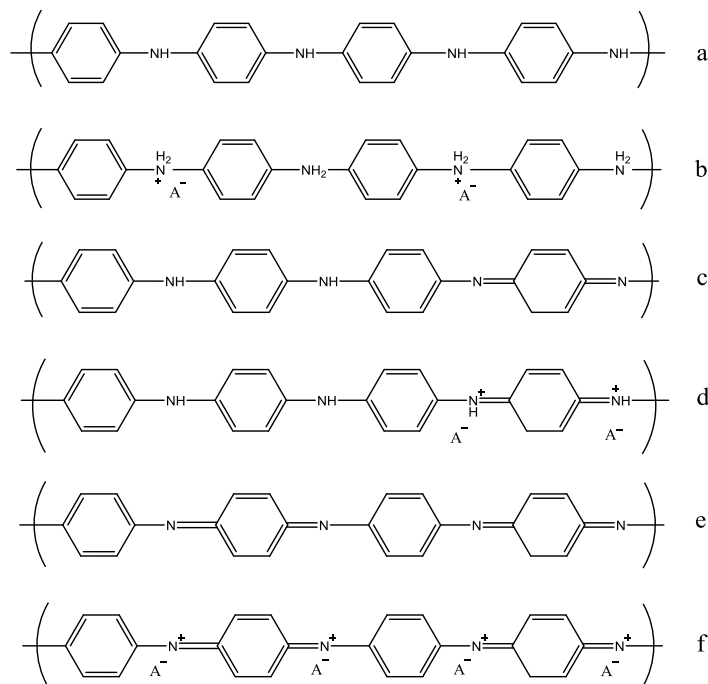


Figura 9. Diferentes estructuras de la PANI en función de su estado de oxidación. a. Leucoemeraldina base, b. Leucoemeraldina sal, c. Emeraldina base ($y=0,5$), d. Emeraldina sal, e. Pernigranilina base, f.

Pernigranilina sal

Además, se tiene las formas sal de las estructuras de la polianilina que corresponde a los diferentes estados de oxidación en el que la carga viene a compensarse por los contraiones de la disolución. La conversión de la forma base a sal, se puede llevar a cabo mediante la adición de un ácido que proporcionaría los protones necesarios, y si se quisiese convertir la sal en base, habría que adicionar una base para que eliminase los protones del medio^[25].

Es importante destacar, que todas las estructuras de la polianilina, exceptuando la emeraldina sal, son aislantes, por lo que la conductividad es debida a los protones que aporta la adición del ácido, por tanto, la polianilina es conductora a pH por debajo de 3.

1.4.1 Mecanismo de polimerización

Hay diferentes métodos de síntesis de la PANI, como por ejemplo polimerización en plasma de fase gaseosa, polimerización por depósito en fase vapor sobre cuarzo, polimerización por emulsión, etc. Pero las más utilizadas principalmente son la síntesis química, que permite obtener grandes cantidades de polímero, y la síntesis

electroquímica, en la cual se obtiene el polímero con una alta pureza. Debido a que se necesita suficiente muestra para realizar la caracterización del producto obtenido, en este trabajo se realizará la síntesis química.

La síntesis química de la PANI es una polimerización oxidativa. En ella, se adiciona a una disolución acuosa de anilina un agente oxidante, que comúnmente es persulfato de amonio, tricloruro férrico, dicromato potásico o peróxido de hidrógeno. La cantidad añadida, debe ser estequiométrica con respecto a la cantidad de anilina, de este modo se minimizarían los efectos de sobreoxidación del polímero. Esta disolución se añade a un reactor que se encuentra a la temperatura de 0°C y en constante agitación, ya que se ha comprobado que las temperaturas bajas favorecen a obtener PANI de mayor calidad^[26,27,28].

En la Figura 10, se muestra el mecanismo de polimerización oxidativo de la polianilina. En primer lugar, se forman los cationes radicales de anilina, que serán los que se irán acoplando para formar los dímeros de anilina. La unidad que se forma se oxida, pudiendo reaccionar con otras unidades oxidadas, y de esta forma, el polímero va creciendo hasta finalmente obtener la polianilina^[29].

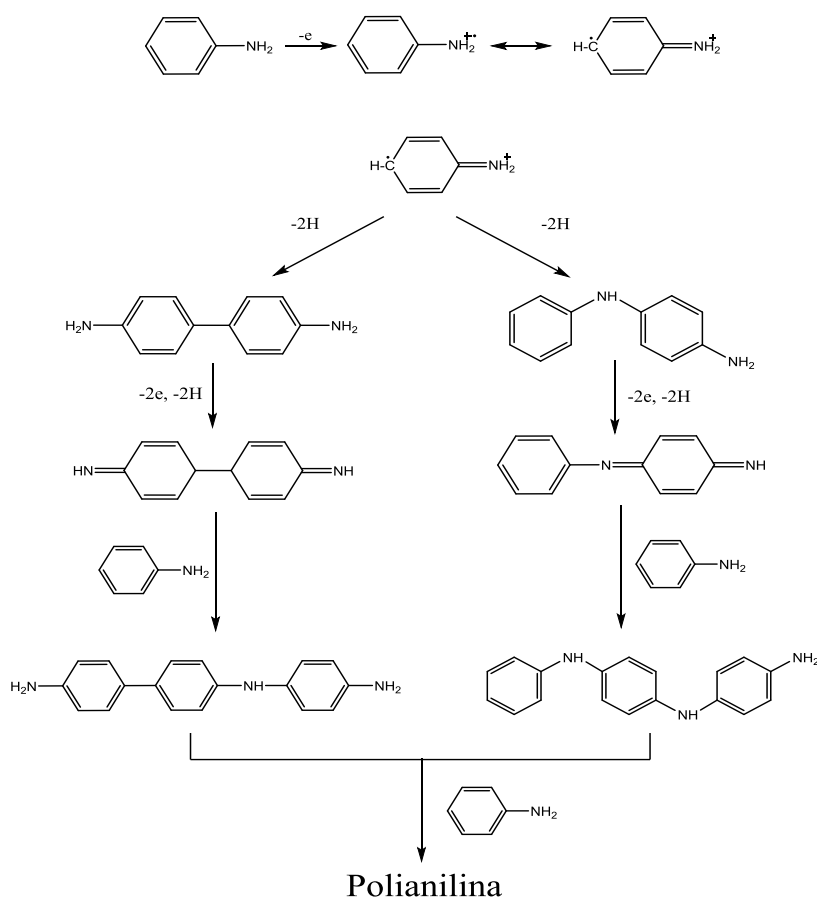


Figura 10. Mecanismo de formación de la polianilina

1.5 o-Aminofenol

La molécula del aminofenol es interesante, ya que contiene dos grupos que pueden ser oxidados, el hidroxilo y el amino. Esta molécula tiene tres isómeros, para-, meta-, y orto-. En este trabajo, se utilizará el o-aminofenol debido a que en esta posición, se produce con mayor facilidad la polimerización puesto que queda libre la posición para- del anillo aromático.

La oxidación electroquímica de esta molécula en diferentes materiales como el platino o el oro en medio ácido acuoso, da como resultado un polímero electroactivo, el poli(o-aminofenol) o POAP, el cual ha sido estudiado y caracterizado para poder conocer sus propiedades. Éste, puede ser aplicado en dispositivos microelectrónicos, sensores analíticos, monitores, etc^[30].

1.5.1 Mecanismo de polimerización

En cuanto a la síntesis del polímero, las más habituales son de forma química y electroquímica. Al igual que con la PANI, al necesitar una mayor cantidad de polímero para realizar la caracterización, se realizará mediante síntesis química.

La síntesis química del POAP es una polimerización oxidativa. El proceso a seguir, es el mismo que en el caso de la síntesis de la polianilina, ya que hay que adicionar un agente oxidante, a una disolución ácida acuosa de, en este caso, 2-aminofenol. Se añadirá una cantidad de oxidante que sea estequiométrica con respecto al 2-aminofenol. A continuación, se añadirá la disolución a un reactor que debe estar a 0°C y en agitación constante. En este proceso, la polimerización ocurre muy lentamente, por lo que se deja un periodo de tiempo mayor que en el caso de la polianilina^[31].

En la Figura 11, se muestra el mecanismo de polimerización oxidativo del poli(o-aminofenol). Se puede observar, como se forman los cationes radicales, que irán acoplándose para ir formando unidades, que posteriormente serán oxidadas y podrán volverse a acoplar, llevando a cabo la formación de la cadena del polímero POAP^[32,33,34].

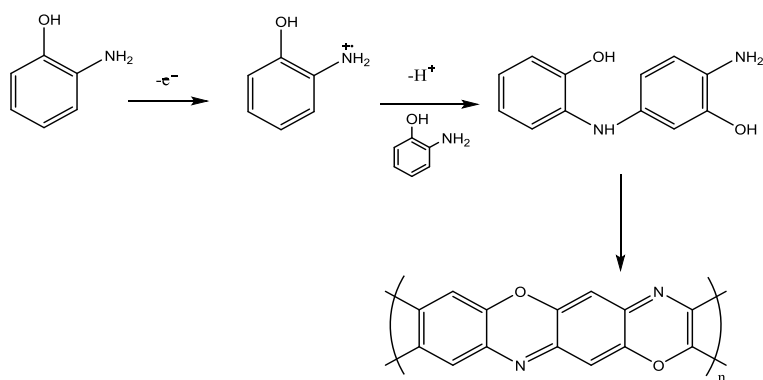


Figura 11. Mecanismo de formación del poli(o-aminofenol)

1.6 Copolimerización anilina con o-aminofenol

La polianilina presenta muy buenas propiedades y es por ello que se utiliza en numerosas aplicaciones. Como se ha comentado anteriormente, la PANI presenta una baja solubilidad en disolventes habituales y su conductividad disminuye cuando el pH aumenta por encima de 3; con el fin de mejorar la procesabilidad, se han estudiado diferentes estrategias para obtener polímeros conductores y en concreto PANI más solubles y que mantengan su conductividad a pHs elevados. Para ello se realizan varias estrategias: 1) polymerizar homopolímeros derivados de anilina con grupos funcionales sustituidos como el ácido aminobenzoico, etc., 2) postmodificación de la PANI sintetizada mediante tratamientos tras su síntesis, 3) copolimerización de anilina con monómeros de anilina sustituida. Dado que la estructura del o-aminofenol es similar a la de la anilina, y además presenta solubilidad en disoluciones acuosas ácidas, copolimerizar la anilina con el aminofenol, supone que los grupos hidroxilos se unan directamente al esqueleto del polímero, y al ser un grupo dador de electrones, produce un aumento en el intervalo de pH en el que el polímero presenta conductividad^[39].

1.6.1 Mecanismo de polimerización

Para la síntesis de este copolímero, al igual que en los dos casos anteriores, también se empleará la síntesis química, para poder obtener una mayor cantidad de copolímero y realizar su caracterización.

La síntesis del copolímero poli(anilina-co-o-aminofenol) es también una polimerización oxidativa. La copolimerización se llevará a cabo para una relación 50/50 de PANI/o-AMF. Como en las anteriores síntesis, se debe seguir el mismo procedimiento. En primer lugar, se añade una cantidad estequiométrica del agente oxidante a una disolución acuosa ácida, que contenga la anilina y el 2-aminofenol en proporciones de 50/50. Se añadirá la disolución al reactor en agitación a 0°C y se

mantendrá en él, al menos durante 24 horas, ya que la copolimerización es un proceso lento. Una vez obtenido el producto, se filtrará y lavará con el mismo ácido empleado para generar la disolución y además, se lavará también con agua. Después, se secará el copolímero obtenido, en una estufa de vacío durante un par de horas^[36,37].

1.7 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo, es realizar la síntesis de los polímeros conductores polianilina (PANI) y poli(o-aminofenol) (POAP), además del copolímero poli(anilina-co-o-aminofenol), en proporción 50/50 de anilina y o-aminofenol. Las polimerizaciones se realizarán mediante síntesis química, ya que se obtiene una mayor cantidad de producto. Una vez conseguidos, se procederá a su caracterización mediante diferentes técnicas fisicoquímicas como son análisis elemental, FTIR y XPS. Además también se determinará la solubilidad y la conductividad eléctrica, que es la propiedad que caracteriza a estos polímeros.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis Química PANI

La síntesis química, presenta la posibilidad de obtener grandes cantidades de polímero, lo que es importante para su caracterización y para explorar sus diferentes aplicaciones.

En ella, se emplea una especie química como agente oxidante que es capaz de generar radicales. El agente oxidante que se utilizará en este caso, es el peroxodisulfato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, cuyos subproductos de reducción se pueden eliminar mediante lavados con agua. La cantidad que suele añadirse, depende del rendimiento que se quiera obtener, y puesto que se quiere maximizar, se añadirá una proporción elevada de oxidante, por lo que se escoge una relación molar de estequiometría 1:1 monómero/oxidante, ya que además, esta proporción minimiza los efectos de sobreoxidación del polímero.

En esta síntesis, el reactivo principal es la anilina, sobre la cual se producirá la polimerización. Es importante destacar, que para la utilización de la anilina, debe ser previamente destilada, ya que adquiere una coloración amarilla debido a que se forman oligómeros al estar expuesto al aire o la luz. Con la destilación, se eliminan estos oligómeros y además la disolución pasa a ser transparente. La destilación se realiza en vacío para evitar la degradación de la anilina. La Figura 12 muestra el montaje experimental utilizado.

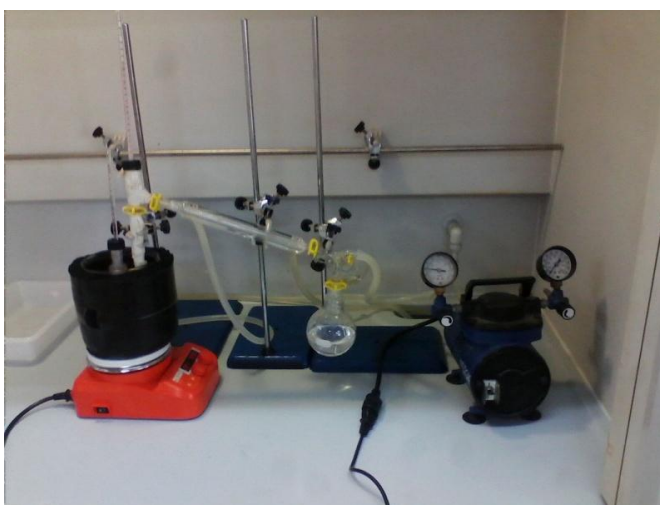


Figura 12. Proceso de destilación de la anilina en vacío

Para llevar a cabo la polimerización, en primer lugar, se preparará una disolución de anilina 0,1M en 1L de HCl 1M. De esta disolución, se guardarán 50ml que serán utilizados para disolver el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. A continuación, se añadirá a un reactor

termostatizado a 0°C, debido a que las temperaturas bajas favorecen la formación de polímeros más lineales y de mayor peso molecular^[38]. Una vez alcance la temperatura, se añadirá el agente oxidante y se pondrá la mezcla en agitación constante a 500rpm. A partir del momento en el que se añade el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, se comienza a seguir la reacción mediante la medición del potencial de la disolución sobre un electrodo de Pt, que se encuentra en el reactor sumergido parcialmente en la disolución. Además, se empleará un electrodo de referencia Ag/AgCl/Cl⁻(3M, KCl), que también se pondrá en contacto con la disolución mediante un capilar luggin. Estos electrodos, se conectarán al multímetro, que está conectado a un ordenador en el cual se registran los valores de potencial con el tiempo. La reacción finalizará cuando se produzca el decaimiento del potencial, que indica que ha reaccionado toda la anilina, y este proceso tiene lugar en un periodo de tiempo de aproximadamente a las 3 horas. La Figura 13 muestra una fotografía del reactor al final de la reacción.

Tras la finalización de la reacción, se procederá a filtrar la disolución a vacío con un embudo Buchner, y seguidamente se lavará con 1L de HCl 1M que ha sido previamente enfriado en el refrigerador para eliminar los oligómeros que puedan haber presentes. En este proceso, el polímero no puede estar expuesto al aire, ya que se puede cuartear y ocasionar que los lavados no sean del todo efectivos, por eso hasta que no se finalice el lavado, no puede estar en contacto con el aire. A continuación, se lavará con 1L de agua destilada, obteniéndose de esta forma la emeraldina sal, que es la forma que presenta propiedades conductoras. Dado que la emeraldina base es más estable que la sal, la mitad del producto obtenido, será lavado además con 1L de NH_3 , que dará como resultado que la emeraldina pase a base, para que de esta forma se puedan caracterizar dos tipos diferentes de estructura de la polianilina. Por último, se secarán los productos obtenidos en una estufa de vacío para eliminar la humedad.



Figura 13. Reactor empleado para la síntesis química

2.2 Síntesis AMF

El proceso que hay que seguir para llevar a cabo la síntesis química del poli(o-aminofenol), es el mismo que en el caso de la síntesis de la polianilina. En este caso, se cambiará el reactivo principal, ya que se preparará una disolución 0,1M de 2-aminofenol en 1L de HCl 1M. Los pasos siguientes, son los mismos que en el caso de la anilina. Durante la reacción, se recogerán los datos de potencial, y al producirse un decaimiento de éste, se dará la reacción por finalizada. Este proceso se llevará a cabo en al menos 24h desde el inicio de la reacción, debido a que la polimerización química del o-aminofenol es muy lenta.

Dado que es una síntesis muy lenta, 24h de seguimiento de la reacción no fueron suficientes para que finalizase la reacción y por tanto, no se obtuvo polímero sólido, por lo que no se pudo realizar su posterior caracterización.

2.3 Síntesis copolímero PANI/AMF

El copolímero que será sintetizado en este caso, contendrá un 50% de polianilina y un 50% de poliaminofenol.

La síntesis química, se lleva a cabo de la misma forma que las anteriores, ya que también se necesita de medio ácido para que ocurra. Primeramente, se preparará una disolución de anilina 0,05M y 2-aminofenol 0,05M en 1L de HCl 1M, ya que estos son los reactivos principales para que ocurra la reacción de copolimerización. A continuación, se seguirán los mismos pasos que en las anteriores síntesis. Se medirá el potencial de la disolución con la ayuda de un multímetro, y se mantendrá la reacción a 0 °C y con agitación durante 24h. Cuando finalice, se filtrará y lavará con 1L de una disolución 1M de HCl y además con 1L de agua destilada. Por último, se dejará secando en una estufa de vacío durante 2h.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 Análisis elemental

La técnica de análisis elemental es empleada para la determinación cuantitativa del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, además de la cantidad de oxígeno que se calcula por diferencia. Se basa en una combustión con oxígeno puro a una temperatura entre 950 y 1100°C, en la cual la muestra es oxidada completa e instantáneamente. Los parámetros como la temperatura, la presión o el volumen son controlados durante todo el proceso.

Los productos formados por la combustión, que son el CO₂, H₂O y NO₂, se transportan mediante el gas portador de He a través de un tubo de reducción, y seguidamente se separan selectivamente en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases atraviesan de forma separada un detector de conductividad térmica, que mide una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Para realizar este análisis, es necesario calibrar el equipo con una muestra patrón de sulfamida, cuya composición es conocida.

Las muestras que se van a analizar, deben ser completamente homogéneas, ya que facilita la combustión, por lo que deberán ser molidas o trituradas. Además deberán estar completamente secas, no pueden quedar restos de disolventes, y por ello se secan en una estufa de vacío de 12 a 24 horas, antes de realizar el análisis. La cantidad de muestra que se necesita es muy pequeña, siendo de 5 a 10mg suficientes para llevarla a cabo.

El equipo utilizado para efectuar el análisis se encuentra en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Se trata de un equipo modelo EA 1108-Elemental Analyser de la marca Carlo Erba Instruments^[39].

3.2 Conductividad eléctrica

La conductividad es una propiedad que define la capacidad de un material para dejar pasar la corriente eléctrica. Para medirla en sólidos, puede realizarse mediante dos métodos, el método de las dos puntas y el de las cuatro puntas. El primero de ellos, es el más sencillo, pues consiste en aplicar una corriente entre dos puntas metálicas que se encuentran en contacto con la pastilla del material y medir la diferencia de potencial

entre ellas. No obstante, con materiales semiconductores, la resistencia entre las puntas y el material resulta muy elevada y por tanto no se considera el más adecuado.

En este caso, se ha utilizado el método de cuatro puntas, las cuales se encuentran en línea, y consiste en hacer pasar una corriente entre las puntas de los extremos y se mide el voltaje que se establece entre las puntas interiores (Figura 14).

La pastilla del material semiconductor debe situarse sobre una superficie aislante durante la medición, de esta forma, se impedirá que se formen caminos alternativos de conducción externos al material.

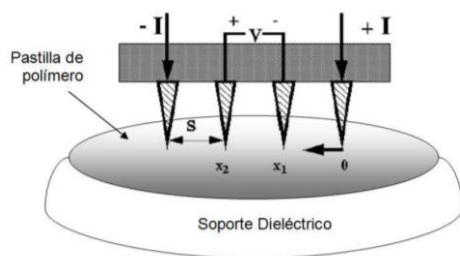


Figura 14. Medición de la conductividad por el método de 4 puntas

Para la preparación de la pastilla de polímero, se molerá la muestra para que se homogenice y se pesarán alrededor de 500mg, que serán colocados en un pastillero de acero. Éste se llevará a una prensa, y se le aplicará una presión de 45 MPa durante 10 minutos. La muestra se sacará del pastillero y se colocará en la superficie aislante para su posterior medida.

La medida de la conductividad, depende de la geometría de la muestra, ya que la muestra ideal debe tener una superficie plana y dimensiones ilimitadas en todas las direcciones. Debido a que la muestra no es ideal, se sitúan las cuatro puntas en el centro de la pastilla para asegurarse que está en contacto con el material.

La conductividad σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) es la inversa de la resistividad ρ , y ésta se puede calcular midiendo la resistencia del material R :

$$\delta R = \rho \left(\frac{dx}{A} \right)$$

Ecuación 1

Donde R es la resistencia del material (Ω), ρ es la resistividad ($\text{cm} \cdot \text{S}^{-1}$), A es el área (cm^2), y x la distancia entre las puntas (Figura 14). Al integrar la ecuación para la distancia entre las puntas internas, se obtiene la resistividad. El valor de R se sustituye por $\Delta E / 2I$, debido a la superposición de corrientes en las dos puntas externas.

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \left(\frac{dx}{2\pi x^2} \right) \rightarrow R = \frac{\rho}{2\pi} \frac{1}{2s} \rightarrow \rho = 2\pi s \left(\frac{\Delta E}{I} \right)$$

Ecuación 2

Donde s es la distancia entre las puntas (cm), cuyo valor viene dado por el fabricante $s = 1,016mm$, E es el potencial (V) e I es la corriente (A). Esta ecuación se utilizaría para muestras ideales, donde el diámetro debe ser de aproximadamente 16cm y el espesor alrededor de 1cm. En este caso, las pastillas que se han realizado no tienen ni el diámetro ni el espesor como en muestras ideales, por lo que hay que aplicar una corrección a la ecuación para poder utilizarla en las muestras reales:

$$\rho = G \frac{\Delta E}{I}$$

Ecuación 3

Siendo G (cm) el factor de corrección, calculado mediante la siguiente expresión:

$$G = \frac{\pi}{\ln 2} t C_0 \left(\frac{d}{s} \right)$$

Ecuación 4

Donde t (cm) es el espesor de la pastilla, y C_0 (d/s) es un factor de corrección de forma para diámetros que no cumplen la condición $d \gg s$, y éste es calculado según la siguiente ecuación:

$$C_0 \left(\frac{d}{s} \right) = \frac{1}{1 + \frac{1}{\ln 2} \ln \left[\frac{1 + 3 \left(\frac{s}{d} \right)^2}{1 - 3 \left(\frac{s}{d} \right)^2} \right]}$$

Ecuación 5

Usando el valor de s mencionado anteriormente, y con el valor de d , que depende de cada pastilla, se calcula el factor de corrección de forma (C_0 (d/s)) y el factor de corrección (G). De esta forma, y dado que la conductividad es la inversa de la resistividad, la ecuación quedará:

$$\sigma = \frac{1}{G} \frac{I}{\Delta E}$$

Ecuación 6

El dispositivo experimental que se utilizará para la medida de la conductividad será el modelo S-302-4 Lucas Labs, con un cabezal de cuatro puntas equidistantes de carburo de tungsteno. Además, se utilizará una fuente de potencial conectada en serie a un amperímetro y posteriormente al equipo utilizado, que recogerá las diferentes medidas^[40].

3.3 Espectroscopía FTIR

La espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, es la forma más utilizada de la espectroscopía infrarroja, ya que proporciona mayor resolución y velocidad de análisis y un menor límite de detección^[41].

Esta técnica está basada en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja tras incidir sobre la muestra. Los espectros que se obtienen, representan la intensidad de la radiación transmitida o absorbida frente al número de, ya que es una magnitud proporcional a la frecuencia y por tanto, a la energía de la radiación.

Los enlaces entre los átomos que conforman las moléculas, tienen energías características para la excitación de sus distintos modos vibracionales, los cuales se encuentran en el rango de energías de la radiación infrarroja (4000 a 400 cm^{-1}). Estas energías dependen de factores como la naturaleza de los átomos, el tipo de vibración, el orden de enlace y en menor medida de los efectos electrónicos del entorno molecular o del medio que lo rodea. El espectro de infrarrojo presentará una banda a la frecuencia característica a la que se excita uno de los modos vibracionales de un enlace o grupo funcional que esté presente en la muestra, siendo esta banda correspondiente a la absorción de radiación que ha tenido lugar. La intensidad de la banda, depende de la concentración del grupo responsable, además de un parámetro cuántico que describe la eficiencia con la que se da la absorción.

Los espectrofotómetros FTIR, presentan un dispositivo llamado interferómetro de Michelson, que tiene la capacidad de obtener de forma instantánea el espectro de infrarrojo completo, mediante el tratamiento matemático de las señales previamente interferidas a través de la transformada de Fourier. Por tanto, la ventaja principal de estos equipos, es que permite obtener buenas relaciones señal-ruido. En cuanto al principal inconveniente que presenta esta técnica, aparece cuando se utiliza en fase líquida, ya que el disolvente puede absorber radiación^[42].

Para obtener los espectros de infrarrojo, existen distintas configuraciones de entre las cuales destacan la transmisión, la reflectancia difusa (DRIFT), la reflexión-absorción (IRRAS) y la reflectancia total atenuada (ATR) (Figura 15). Cada una de ellas, está basada en los diferentes modos de interacción del haz de luz con la muestra.

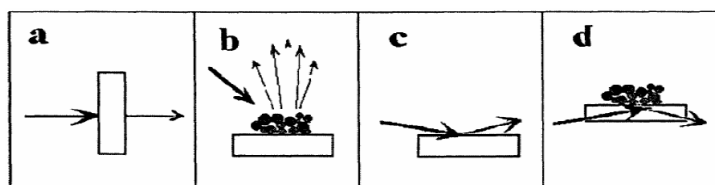


Figura 15. Posibles configuraciones de obtención de un espectro de infrarrojo. a. Transmisión, b. Reflectancia difusa, c. Reflexión-absorción y d. Reflectancia total atenuada.

El método principal de obtención de los espectros de este trabajo ha sido la transmisión.

En cuanto a la preparación de la muestra, es importante destacar, que debe encontrarse completamente seca, ya que el agua absorbe fuertemente la radiación infrarroja e interfiere en el espectro. La pastilla se prepara con la muestra y con un gran exceso de bromuro potásico anhidro KBr con una relación 1:500. Una vez estén pesadas las cantidades, se muele todo con un mortero de ágata de manera que se homogenice toda la muestra. A continuación, se coloca en un pastillero de acero, donde se conforma la pastilla bajo la aplicación de una fuerza de 10 toneladas aproximadamente durante 10 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se saca del pastillero y se obtiene la pastilla que se utiliza para la caracterización infrarroja.

Para obtener el espectro, la pastilla que se ha conformado, se introduce dentro de una cámara purgada de forma continua con aire libre de humedad y de CO₂. Esta pastilla se sitúa en una tarjeta, de tal manera que se interpone en la trayectoria de paso del haz de infrarrojo en su camino hacia el detector.

El equipo experimental que se utiliza para la realización de este parámetro es un espectrofotómetro Nicolet 5700 con detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS).

3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, que consiste en irradiar con un haz ionizante de rayos X un material, y medir la energía cinética de los electrones que son fotoemitidos (Figura 16), y puesto que la energía cinética es característica de la energía de cada nivel electrónico y de la naturaleza de cada átomo emisor, se pueden distinguir con facilidad de que átomos se tratan. Es muy utilizada para la caracterización superficial de sólidos, debido a que presenta bajo poder de penetración, entre 1 y 3 nm.

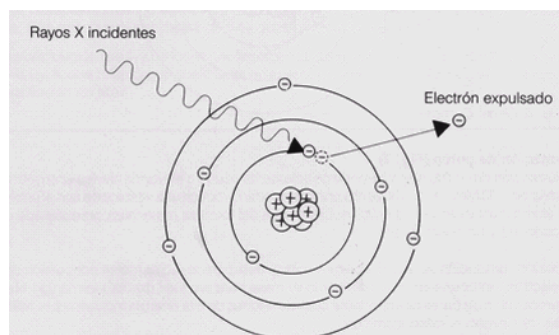


Figura 16. Efecto fotoeléctrico

La energía cinética de los electrones detectados, puede relacionarse con la energía del nivel electrónico del que procede mediante la siguiente expresión:

$$E_c = E_{hv} - E_{lig} - \Phi$$

Ecuación 7

Siendo E_c la energía cinética del electrón emitido, E_{hv} la energía de la fuente de rayos X utilizada, E_{lig} la energía de ligadura del electrón excitado relativo al nivel de Fermi y Φ la función de trabajo determinada por la influencia del espectrómetro y de la muestra.

Para un átomo determinado, pueden encontrarse diferentes energías para los distintos electrones en capas internas o de valencia. Las energías de ligadura dependen del átomo de procedencia y del estado de valencia del átomo, por lo que mediante esta técnica, puede obtenerse información de la naturaleza de los átomos y de su estado de oxidación en la superficie. Además es importante destacar, que a medida que aumenta el estado de oxidación del átomo la energía de ligadura también aumenta.

La anchura del pico, viene condicionada por factores como el tiempo de vida del hueco que ha dejado el electrón, la fuente de rayos X y la resolución del analizador. Se suele decir que los picos de XPS son una combinación de curva Lorentziana y Gaussiana, debido a que el tiempo de vida del hueco confiere una forma Lorentziana, y la fuente de rayos X y el analizador le dan al pico una forma Gaussiana.

El sistema experimental (Figura 17), está formado por un sistema de introducción y manipulación de muestras, una cámara de alto vacío con su correspondiente sistema de bombeo, la cual se suele construir en acero inoxidable, una fuente de rayos X constituida por un ánodo de Mg o Al, un sistema de detección de electrones con analizador de energía semiesférico y un sistema informático que se encarga de controlar el espectrómetro y de procesar los datos adquiridos.

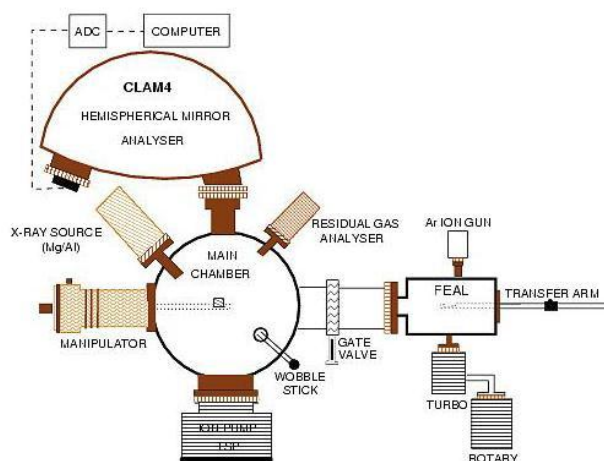


Figura 17. Esquema del equipo XPS

Es importante destacar, que es necesario trabajar en alto vacío para facilitar que los electrones alcancen el analizador sin que colisionen con moléculas gaseosas residuales y por este motivo se trabaja a una presión de $5 \cdot 10^{-7}$ Pa.

En cuanto al equipo experimental, en este caso, se ha utilizado un espectrómetro de electrones VG-Microtech Multilab 3000, equipado con una fuente de rayos X de Mg $K\alpha_{1,2}$ de 1253,6 eV, que se encuentra en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante^[40].

3.5 Métodos experimentales

3.5.1 Solubilidad

Los polímeros conductores, presentan el inconveniente de no ser solubles en los disolventes habituales, como el agua o el etanol.

En este caso, se comprueba la solubilidad que presenta la polianilina (PANI) con un disolvente orgánico. El disolvente utilizado, es el 1-metil-2-pirrolidona (Figura 18).

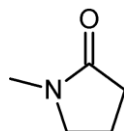


Figura 18. Estructura del disolvente 1-metil-2-pirrolidona

Para la comprobación de la solubilidad, se procede a disolver una cantidad del polímero en este disolvente. Se pesan 1,25g de polianilina, y se disuelven en 250ml de 1-metil-2-pirrolidona. Esta disolución será empleada posteriormente para la medida de

la viscosidad. A pesar de agitar y utilizar calor durante un par de horas para que se produzca la disolución del polímero, sólo consigue disolverse una parte. La parte que no se ha disuelto, se saca de la disolución y se seca a vacío, para poder pesarla después y de esta forma, calcular el porcentaje de solubilidad que posee la muestra en dicho disolvente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis elemental

La técnica de análisis elemental, se utiliza para conseguir información acerca de la composición elemental de los polímeros sintetizados. Se obtienen los porcentajes máxicos del N, C, H y S de cada una de las muestras sintetizadas, ya que se produce la combustión de las muestras y después se cuantifican los gases que se han producido.

La tabla 1, muestra los valores medios y desviaciones estándar de los resultados obtenidos en el análisis elemental de las muestras de PANI dopada (emeraldina sal), PANI sin dopar (emeraldina base) y el copolímero de PANI y POAP (PANI-co-POAP).

	Nitrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Azufre (%)	Oxígeno (%)
PANI (emeraldina sal)	12,50 ± 0,06	62,2 ± 0,6	4,83 ± 0,08	0,0	20,5
PANI (emeraldina base)	13,79 ± 0,16	67,40 ± 0,17	4,73 ± 0,04	0,0	14,1
PANI-co- POAP	7,38 ± 0,03	66,10 ± 0,18	3,04 ± 0,01	0,0	23,5

Tabla 1. Composición obtenida por análisis elemental en porcentaje máxico

Al sumar los porcentajes obtenidos mediante la técnica, no se obtiene el 100%, ya que solo se pueden cuantificar los cuatro elementos mencionados anteriormente. El porcentaje restante hasta llegar a 100, corresponde a la cantidad de oxígeno presente en la muestra, que es calculado por diferencia. Además, en el caso de la polianilina dopada, en esta diferencia se está contabilizando el cloruro presente en la muestra. Es importante destacar, que en los tres casos en los que se encuentra la polianilina, en ninguno de ellos aparece azufre, y esto significa que los lavados realizados al obtener el polímero, se han realizado correctamente, ya que si hubiese aparecido, sería correspondiente al agente oxidante que no habría reaccionado o los productos de la reducción de éste como sulfato y no se habrían eliminado completamente.

Para comprobar que los porcentajes obtenidos se corresponden con la estructura correspondiente, se calcula la relación N/C e H/C tanto de los resultados obtenidos como de la estructura teórica, para seguidamente, compararlos y ver si se asemejan los resultados.

En primer lugar, se tomará la PANI cuya estructura es la emeraldina sal y se muestra en la Figura 19.

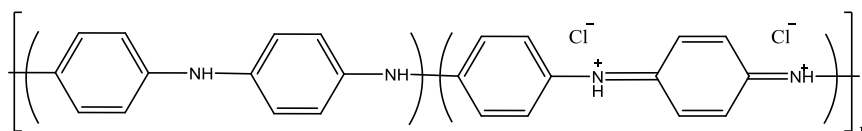


Figura 19. Estructura PANI tipo emeraldina sal

Para realizar el cálculo de la estructura teórica, se realiza un recuento de los átomos presentes, se calcula su peso molecular, y se calcula el porcentaje másico. Estos datos se encuentran en la tabla 2:

	Nº átomos	Peso molecular por átomo (g/mol)	Peso molecular total (g/mol)	Porcentaje másico (%)
Nitrógeno	4	14	56	12,9
Carbono	24	12	288	66,2
Hidrógeno	20	1	20	4,6
Cloro	2	35,5	71	16,3

Tabla 2. Datos teóricos y porcentaje teórico másico para la PANI emeraldina sal

Como puede observarse, los porcentajes obtenidos teóricamente son muy similares a los obtenidos experimentalmente, exceptuando el porcentaje en carbono que difiere un poco del experimental, pudiendo ser esta diferencia atribuida al porcentaje en cloro calculado teóricamente. En la tabla 3, se muestran las diferentes relaciones experimentales y teóricas de N/C e H/C.

	Relación teórica	Relación experimental
N/C	0,195	0,201
H/C	0,069	0,078

Tabla 3. Comparativa entre la relación teórica y experimental para la PANI emeraldina sal

Según los cálculos realizados, las relaciones N/C e H/C teóricas y experimentales son muy similares, y esto es debido a que la PANI que se ha sintetizado y dopado, cumple la unidad de repetición que presenta la estructura de emeraldina sal. En cuanto al valor del porcentaje de oxígeno calculado experimentalmente, puede ser debido a que se haya producido una sobreoxidación del polímero, y por eso se encuentra en una cantidad tan elevada. Además, puesto que el cloro no se determina por esta técnica, en este porcentaje de oxígeno se está contabilizando el cloruro presente.

Seguidamente, se analizará la PANI con estructura tipo emeraldina base mostrada en la Figura 20.

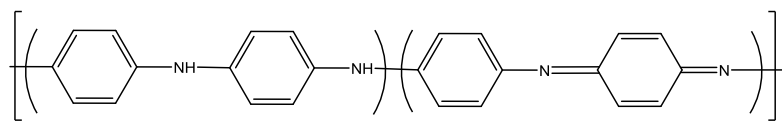


Figura 20. Estructura PANI tipo emeraldina base

Se realiza el cálculo de la estructura teórica, haciendo un recuento de los átomos presentes en la estructura, y se calcula el porcentaje másico teórico. Estos datos se muestran en la tabla 4.

	Nº átomos	Peso molecular por átomo (g/mol)	Peso molecular total (g/mol)	Porcentaje másico (%)
Nitrógeno	4	14	56	15,5
Carbono	24	12	288	79,6
Hidrógeno	18	1	18	4,9

Tabla 4. Datos teóricos y porcentaje teórico másico para la PANI emeraldina base

Una vez obtenidos los porcentajes, se calculan las relaciones teóricas y experimentales de N/C e H/C que se indican en la tabla 5.

	Relación teórica	Relación experimental
N/C	0,195	0,205
H/C	0,062	0,070

Tabla 5. Comparativa entre la relación teórica y experimental para la PANI emeraldina base

Al igual que en el caso anterior, los valores de las relaciones teóricas y experimentales son muy similares, por lo que puede decirse que la estructura del polímero obtenido, cumple con la de tipo emeraldina base. Se observa una mayor diferencia en el porcentaje de carbono calculado teóricamente y el experimental, pero esto es debido a que en la teoría no se tiene en cuenta el oxígeno, y en cambio en la parte experimental se obtiene un porcentaje de un 14,1%, que es menor que en el caso de la emeraldina sal, pero también ha de tenerse en cuenta.

Por último, se analizará el copolímero cuya composición es del 50% en PANI y 50% en POAP. Si consideramos que la incorporación de las moléculas de aminofenol a la estructura de la polianilina corresponde al porcentaje de ésta en la disolución de reacción, la estructura teórica, se muestra en la Figura 21.

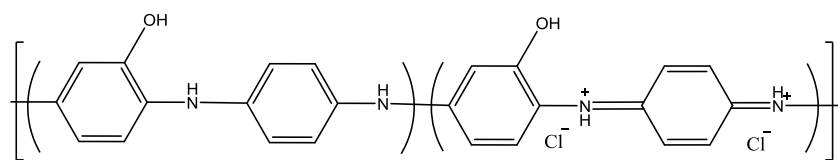


Figura 21. Estructura del copolímero poli(anilina-co-o-aminofenol) en su forma y oxidada

Se realiza el cálculo de la estructura teórica, haciendo el recuento de los átomos presentes y se calcula el peso molecular y su porcentaje másico. Estos datos presentan en la tabla 6:

	Nº átomos	Peso molecular (g/mol)	Peso molecular total (g/mol)	Porcentaje másico (%)
Nitrógeno	4	14	56	11,9
Carbono	24	12	288	61,7
Hidrógeno	20	1	20	4,3
Cloro	2	35,5	71	15,2
Oxígeno	2	16	32	6,9

Tabla 6. Datos teóricos y porcentaje teórico másico del copolímero poli(anilina-co-o-aminofenol)

A continuación, se calculan las relaciones teóricas y experimentales de las proporciones N/C e H/C para el copolímero y estos valores se presentan en la tabla 7:

	Relación teórica	Relación experimental
N/C	0,193	0,112
H/C	0,069	0,046

Tabla 7. Comparativa entre la relación teórica y experimental para el copolímero poli(anilina-co-o-aminofenol)

En este caso, se observa una mayor diferencia en porcentaje que en los casos anteriores. Las relaciones teóricas y experimentales presentan valores similares, pero no tanto como en las muestras de la PANI dopada y sin dopar. En el copolímero, los valores pueden variar a causa del porcentaje en cloro, ya que no es uno de los átomos que se analiza en la técnica de análisis elemental. En el caso del oxígeno, se puede ver como el porcentaje aumenta, y esto es debido a que la estructura posee átomos de oxígeno y además también influye el oxígeno procedente de la sobreoxidación del polímero. El porcentaje de nitrógeno es un poco menor que el que se obtiene experimentalmente, y el porcentaje de carbono es similar al experimental. Por tanto, según estos datos, se puede decir que la muestra de copolímero sintetizado en el laboratorio presenta la estructura mostrada en la figura 21.

4.2 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una propiedad que indica si un material es o no conductor de la corriente. Para conocer si los diferentes polímeros obtenidos son

polímeros intrínsecamente conductores, se ha medido la conductividad mediante el método de cuatro puntas comentado anteriormente. Se registran diferentes valores de diferencia de potencial a distintos valores de intensidad de corriente, y se representa intensidad (I) frente a diferencia de potencial (ΔE), obteniendo así una pendiente que se puede sustituir en la *ecuación 3*, y de esta forma poder conocer la conductividad de las muestras de polímeros.

Es importante destacar, que en función del espesor de la pastilla sintetizada, se utilizará una fórmula u otra para calcular la conductividad. En los casos en los que el espesor de la pastilla sea menor que el espaciado entre las puntas, se utilizarán las fórmulas comentadas anteriormente, en las cuales es necesario calcular el factor de corrección G. En cambio, para las pastillas cuyo espesor es mayor que el espaciado entre puntas, el cálculo de la conductividad se realizará de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{1}{\frac{\Delta E}{I} 2\pi s}$$

Ecuación 9

En primer lugar, la Figura 22 muestra la recta obtenida de la PANI dopada, cuya pastilla presenta un espesor de $2,82\text{mm}$, por lo que es mayor que el espaciado entre puntas que viene dado por el fabricante $s=1,016\text{mm}$.

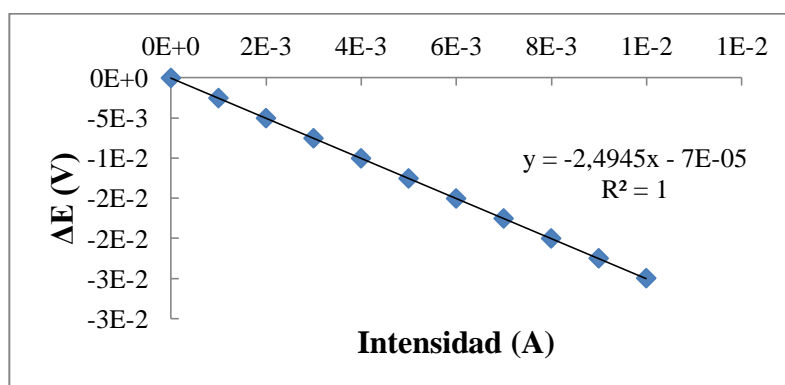


Figura 23. Gráfico y ecuación de la recta PANI dopada

Al realizar el cálculo, se ha obtenido un valor de conductividad (σ) de $0,63 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este valor, es un poco bajo comparado con los valores típicos de conductividad de la polianilina dopada con ácido clorhídrico, que se ha medido en distintos laboratorios, ya que suele oscilar entre 1 y $7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [27]. Se sabe que la conductividad de la polianilina depende del método de preparación y del grado de dopado; por tanto, podemos considerar que se trata de una polianilina conductora, como afirma su estructura emeraldina sal, que es la única que presenta conducción.

La Figura 23, muestra la recta de la representación del potencial medido frente a la corriente para la PANI desdopada, cuya estructura es tipo emeraldina base. En este caso, la pastilla sintetizada presenta un espesor de $2,74mm$, por lo que los cálculos se realizarán con la *ecuación 9*, ya que es mayor que la distancia entre las puntas.

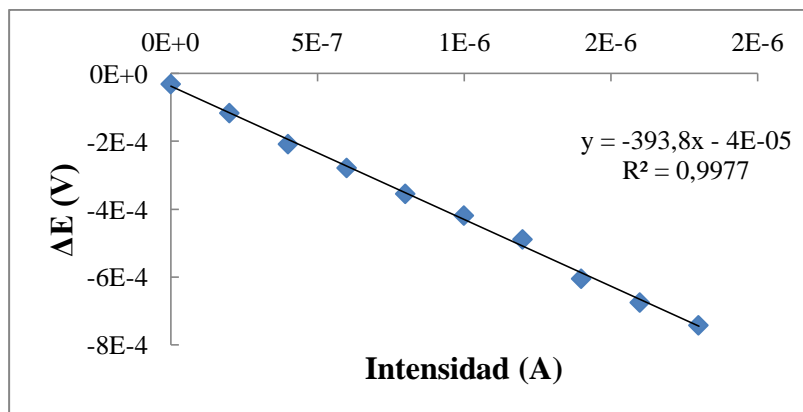


Figura 24. Gráfico y ecuación de la recta PANI desdopada

En este caso, el valor de conductividad (σ) que se ha obtenido es de $0,004 S \cdot cm^{-1}$, que es un valor dos órdenes de magnitud menor que el obtenido con la PANI dopada. Por tanto, el desdopado del polímero hace que la conductividad baje, obteniéndose un polímero no conductor, ya que como se ha explicado anteriormente, la única estructura de la polianilina que presenta conducción es la emeraldina sal. Por este motivo, al tener una estructura tipo emeraldina base, se confirma que es un polímero aislante, ya que la conductividad se debe a los protones que aporta la adición del ácido, que en este caso no se encuentra presente en la estructura.

Por último, se analiza la conductividad del copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol). Debido a que se obtuvo una menor cantidad de copolímero, la pastilla fue sintetizada con una menor cantidad de muestra, por lo que finalmente se obtuvo un espesor de $0,14mm$. Este valor de espesor, es mucho menor que la distancia entre puntas, por lo que para calcular su conductividad, se utiliza la *ecuación 3*. En primer lugar, se calcula el factor de corrección de forma $C_o(d/s)$ cuyo valor es $0,956$, y seguidamente se calcula el factor de corrección G cuyo valor corresponde a $0,0606$. En la Figura 24, se presenta la recta obtenida del copolímero:

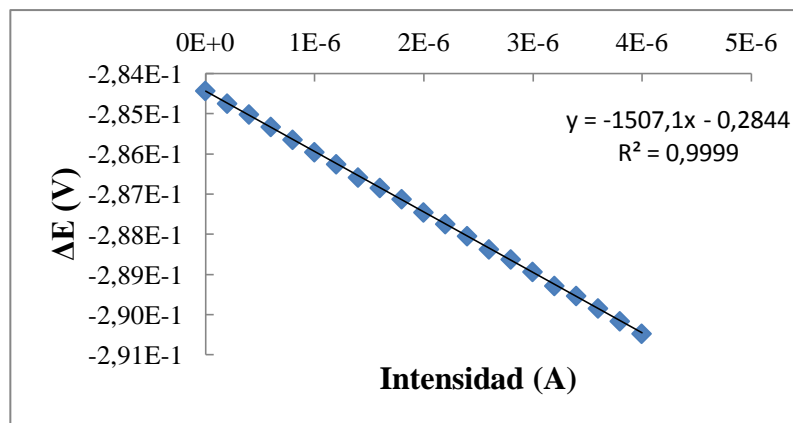


Figura 25. Gráfico y ecuación de la recta copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol)

Tras realizar los correspondientes cálculos, se obtiene un valor de conductividad (σ) de $0,011 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La tabla 8 compara los valores de conductividad obtenidos para los diferentes polímeros sintetizados en este trabajo. Como puede observarse, sigue siendo un valor bajo para decir que se trata de un copolímero conductor, pero éste, es mayor que el de la PANI desdopada cuya estructura es tipo emeraldina base, ya que en este caso el aporte de la PANI dopada, aumenta la conductividad del polímero. Es un valor que se acerca a los valores de la conductividad obtenidos para polianilinas modificadas, por lo que podría decirse que se trata de un material semiconductor.

	PANI Emeraldina sal	PANI Emeraldina base	Poli(anilina-co-2-aminofenol)
Conductividad ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0,63	0,004	0,011

Tabla 8. Valores de conductividad de los diferentes polímeros sintetizados

Cabe destacar, que para hacer las medidas de conductividad, se ha realizado la medición tres veces en cada una de las pastillas sintetizadas, repitiéndola en distintas zonas de la muestra y una vez se han obtenido los datos, se ha realizado la media de ellos para representarlos en la recta.

Además es importante conocer que, como ya se ha comentado, la conductividad eléctrica de la polianilina depende de muchos factores como el método de síntesis, así generalmente en la síntesis química, se obtiene un polímero más ramificado con una conductividad más baja que la obtenida mediante síntesis electroquímica, en el que se obtiene una menor cantidad pero con menores defectos en su estructura.

4.3 Espectroscopía FTIR

La técnica de espectroscopía FTIR proporciona información para la caracterización estructural de los polímeros sintetizados. Para analizar las características de cada uno de

los espectros, se ha elegido la zona de entre 2000 y 500 cm^{-1} , ya que es la zona característica donde se encuentran las diferencias entre cada una de las muestras sintetizadas.

En primer lugar, se analiza el espectro obtenido de la polianilina cuya estructura es tipo emeraldina sal. En él se encuentra representada la transmitancia frente a la longitud de onda.

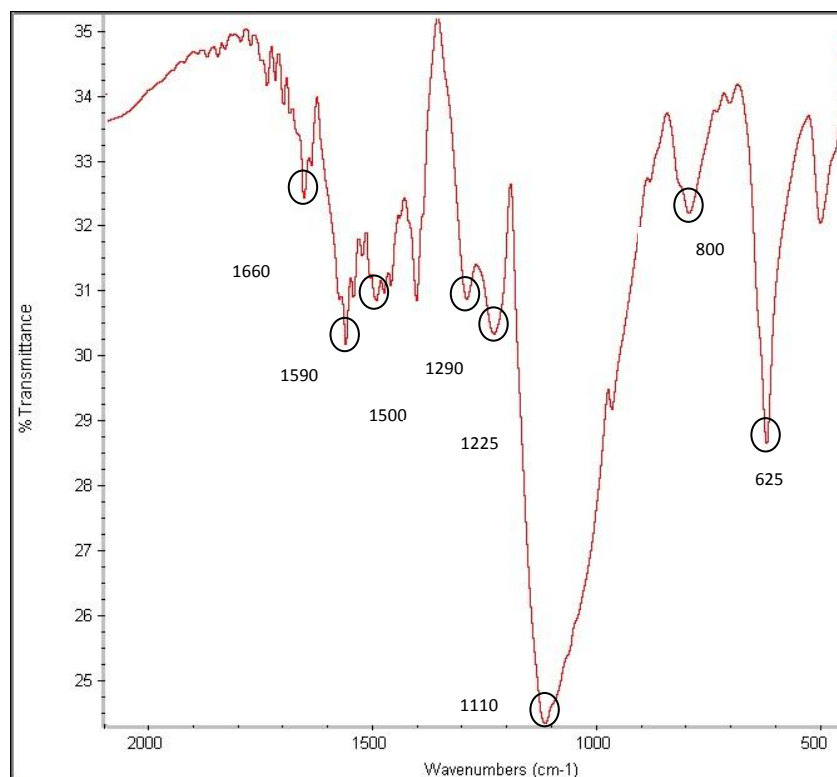


Figura 25. Espectro infrarrojo PANI emeraldina sal

En la Figura 25, se muestran las bandas características que presenta la PANI. La primera de ellas, a 1660 cm^{-1} corresponde a la tensión ($\text{C}=\text{N}$) del anillo quinonaimina. Seguidamente, se observan las bandas de 1590 y 1500 cm^{-1} , las cuales hacen referencia a la tensión ($\text{C}=\text{C}$) del anillo quinoide y a la tensión ($\text{C}=\text{C}$) del anillo aromático. La siguiente banda a 1290 cm^{-1} , se atribuye a la tensión ($\text{C}-\text{N}$) de la amina secundaria, que se encuentra en la cadena principal del polímero. Otra de las bandas características es la que aparece en 1110 cm^{-1} , que se asocia a la flexión en el plano de ($\text{C}-\text{H}$) del anillo aromático y además también puede asociarse a la tensión ($\text{C}-\text{N}$) de la amina presente en la estructura. Además, a 800 cm^{-1} , aparece una banda que indica que el anillo aromático se encuentra para-sustituido^[43,44].

La tabla 8, muestra la asignación de bandas que pueden observarse en el espectro de la PANI.

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación de bandas
625	Torsión fuera del plano ($=\text{C-H}$) anillo aromático
800	Flexión fuera del plano (C-H) anillo aromático p-sustituido
1110	Flexión en el plano (C-H) y tensión (C-N) amina del anillo aromático
1225	Tensión C-H
1290	Tensión C-N amina secundaria
1500	Tensión ($\text{C}=\text{C}$) anillo aromático
1590	Tensión ($\text{C}=\text{C}$) anillo quinoide
1660	Tensión (C-N) anillo quinoide

Tabla 9. Asignación de las bandas características PANI emeraldina sal

Al observar las diferentes bandas del espectro, se puede indicar que la PANI sintetizada, está dopada y se encuentra en la forma conductora de emeraldina sal, ya que se observan las bandas características del grupo quinoimina y del anillo aromático.

A continuación, se analiza el espectro obtenido de la PANI con estructura tipo emeraldina base.

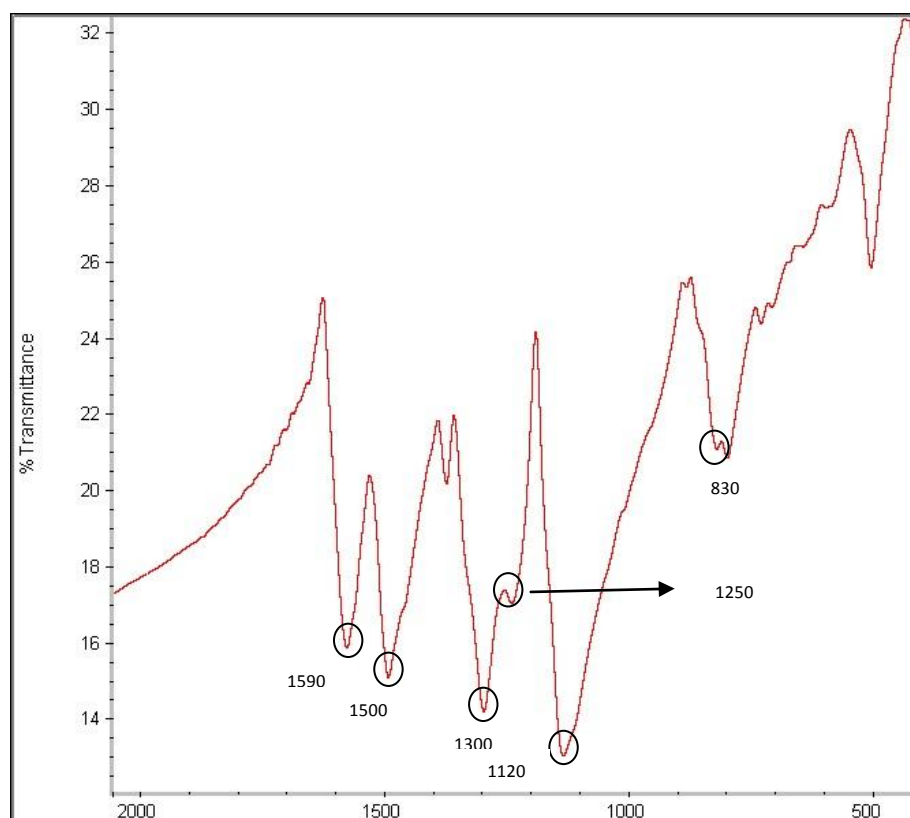


Figura 26. Espectro infrarrojo PANI emeraldina base

En la figura 26, se observan las bandas características que presenta la PANI con estructura tipo emeraldina base. A 1590 cm^{-1} se encuentra la banda que corresponde a la tensión (C=C) del anillo quinoide. Seguidamente, se puede ver la banda a 1500 cm^{-1} , que se asocia a la tensión (C=C) del anillo aromático. La siguiente banda a 1300 cm^{-1} , se atribuye a la tensión (C-N) de la amina secundaria. Otra de las bandas importantes es la que aparece en 1120 cm^{-1} , que es atribuida a la flexión en el plano de (C-H) del anillo aromático y además también puede asociarse a la tensión (C-N) de la amina presente en la estructura del anillo.

En la tabla 10, se muestra la asignación de bandas en el espectro de la polianilina sin dopar.

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación de bandas
830	Flexión fuera del plano (C-H) anillo aromático
1120	Flexión en el plano (C-H) y tensión (C-N) amina del anillo aromático
1250	Tensión C-H
1300	Tensión C-N amina secundaria
1500	Tensión (C=C) anillo aromático
1590	Tensión (C=C) anillo quinoide

Tabla 10. Asignación de las bandas características PANI emeraldina base

Al comparar los espectros de la PANI tipo emeraldina sal y la PANI tipo emeraldina base, se observa que ambos son bastante parecidos, y que la asignación de las bandas es prácticamente la misma. Esto es debido a que ambas estructuras, solo difieren en la parte quinoimínica, ya que en la emeraldina sal los nitrógenos se encuentran protonados, y en el caso de la emeraldina base se encuentran neutros, pero la estructura que siguen es la misma.

Por último, la Figura 27 muestrase analiza el espectro obtenido del copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol) al 50/50.

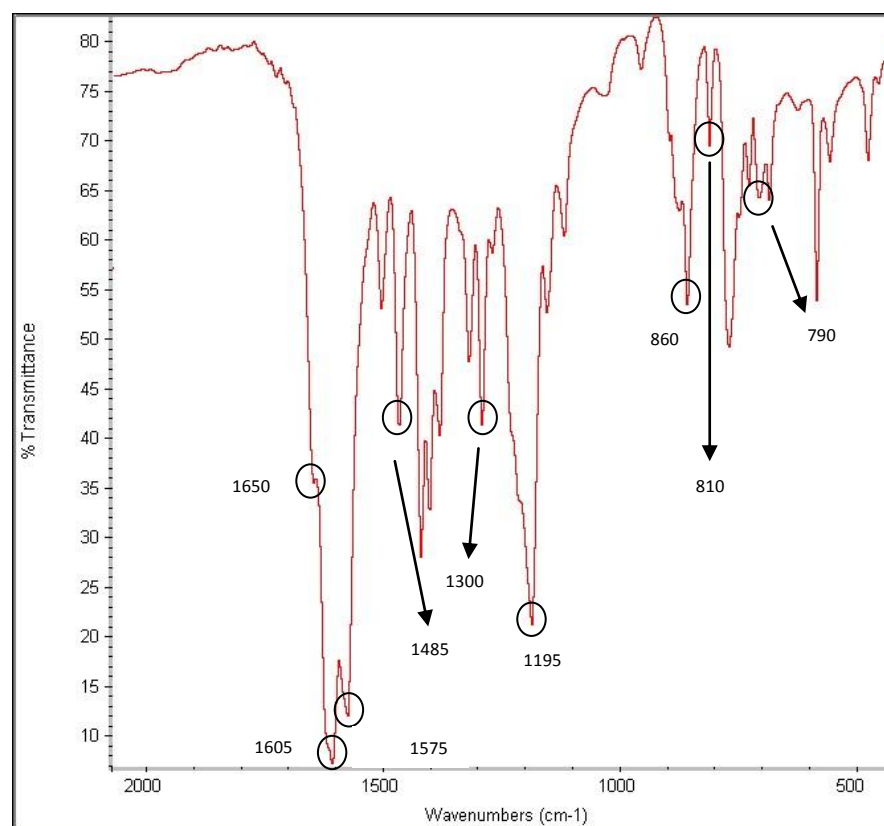


Figura 28. Espectro infrarrojo copolímero PANI+POAP

En este caso, se observan algunas diferencias con respecto a los dos espectros anteriores. La primera banda que se observa, a 1650 cm^{-1} , se corresponde con la tensión ($\text{C}=\text{N}$) en el anillo quinoide. Seguidamente, aparece en 1605 cm^{-1} , la banda que puede asociarse a la tensión ($>\text{C}=\text{C}<$) de las unidades quinoideas o a la deformación ($\text{N}-\text{H}^+$) de aminas secundarias. En 1575 cm^{-1} , se puede atribuir la banda a la tensión ($\text{C}=\text{C}$) del anillo aromático. Otra banda que destaca en este espectro, es la de 1485 cm^{-1} , la cual corresponde a la tensión ($\text{C}-\text{N}$) de la amina secundaria. Aunque la banda más importante que aparece en este espectro, es la de 1195 cm^{-1} , que se corresponde a la tensión ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) de un éter aromático^[39]. Esto puede deberse a que el anillo quinoide se haya cerrado y formado la siguiente estructura:

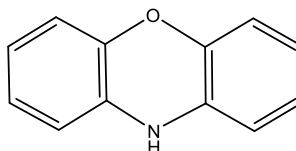


Figura 28. Estructura quinoide con anillo cerrado (fenoxacina)

Por este motivo, aparece la banda de 1195 cm^{-1} , ya que se modifica la estructura de la PANI por la presencia del oxígeno en ésta. El resto de bandas, corresponden a flexiones del anillo aromático, que indican que hay una tetra-sustitución en el anillo.

En la tabla 11, se muestra la asignación de bandas que pueden observarse en el espectro de la Figura 27.

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación de bandas
790-810-860	Flexión fuera del plano (C-H) anillo aromático tetra-sustituido
1195	Tensión (ArC-O-C)
1300	Tensión (C-N ⁺) de estructura semiquinoide
1485	Tensión (C=N) del anillo quinoide
1575	Tensión (C=C) anillo aromático
1605	Tensión (>C=C<) de las unidades quinoideas o deformación (N-H ⁺) de aminas secundarias
1650	Tensión (C=N) unidades quinoimas

Tabla 10. Asignación de las bandas características del copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol)

Al comparar los espectros del copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol) y el de la PANI se observan diferencias, ya que al incorporar el aminofenol en la estructura, la polianilina se ve modificada y adquiere una nueva conformación, que se encuentra reflejada en el espectro. Por este motivo, muchas de las bandas coinciden con las de la PANI, ya que sigue teniendo la estructura de la PANI, y se incorporan nuevas bandas asociadas a la presencia del aminofenol.

4.4 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

Con la Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X, se pueden conocer los átomos presentes en la estructura, su estado de oxidación, y también el porcentaje atómico en el que se encuentran en el polímero, por este motivo, es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de las muestras.

Para realizar el análisis en las diferentes muestras de polianilina, en este caso se analizan los átomos de C, N, O y S.

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos tras realizar XPS en la muestra de PANI tipo emeraldina sal. En primer lugar, se muestra el espectro obtenido para el C1s (Figura 29), mediante el cual se pueden identificar los distintos tipos de carbonos.

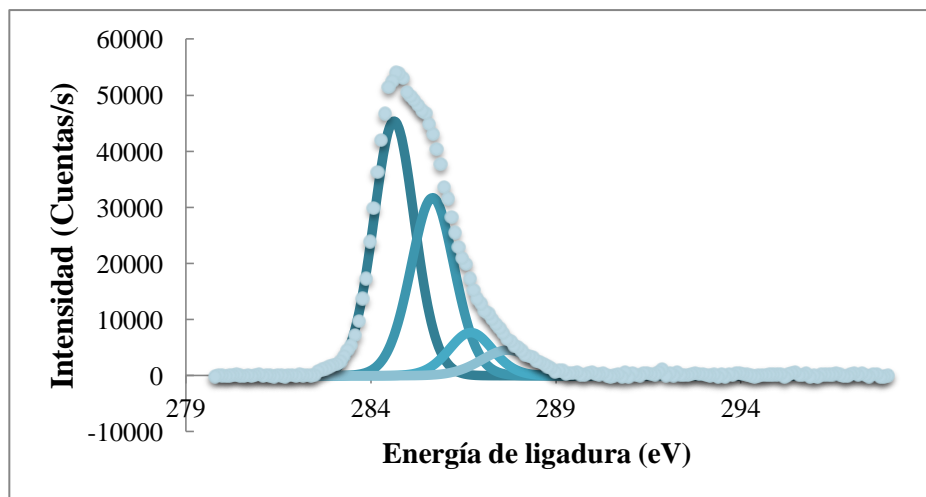


Figura 29. Espectro XPS C1s PANI emeraldina sal

En el espectro pueden observarse cuatro picos diferentes, que corresponden a los cuatro átomos de carbono presentes en la estructura de la PANI emeraldina sal. Un dato importante es, que al aumentar el estado de oxidación del átomo aumenta la energía de ligadura, y en función de esto y con la ayuda de una base de datos ^[45], se pueden asignar cada una de los picos a sus correspondientes carbonos.

El primer pico se observa a 284,6 eV, corresponde al carbono del anillo aromático. El segundo pico a 285, 7 eV, se asigna al carbono unido a un átomo de nitrógeno (C-N) del anillo de la unidad quinona-imina. El tercer pico a 286,7 eV, corresponde al carbono unido a un átomo de oxígeno o átomo de nitrógeno en la estructura quinona-imina (C-O y C=N), y por último, el pico a 287,7 eV se asocia a la presencia de un carbono unido a un átomo de oxígeno a través de un doble enlace (C=O). Esta última especie puede corresponder a la sobreoxidación de la PANI.

En la Figura 30, se muestra el espectro obtenido para el N1s, en el cual se diferencian los dos tipos de nitrógeno que hay en la PANI emeraldina sal.

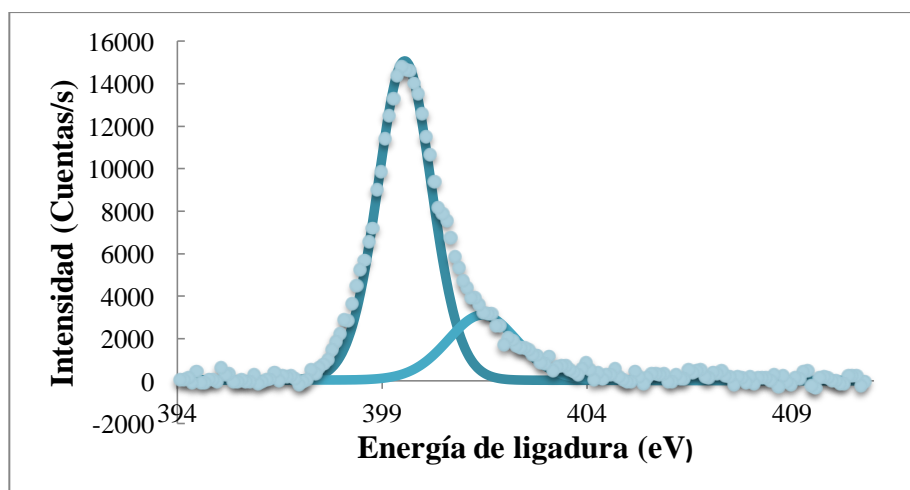


Figura 30. Espectro XPS N1s PANI emeraldina sal

En este polímero, aparecen dos tipos de nitrógeno diferentes, por lo que su asignación es sencilla, ya que se basa en el estado de oxidación. Puesto que el grupo amino neutro es el átomo que posee un menor estado de oxidación, se asocia con el pico a 399,6 eV. A 401,5 eV, corresponde a especies con átomos de nitrógeno cargados positivamente, como aparece en la unidad quinona-imina.

En cuanto al espectro del oxígeno, hay que destacar que su asignación es complicada, ya que en la PANI emeraldina sal, el oxígeno no está presente en la estructura. La aparición de éste, es debida principalmente a contaminación procedente de la cámara de alto vacío, a agua que queda retenida en la estructura del polímero, a que se haya oxidado o sobreoxidado el polímero al realizar la síntesis química por la presencia del agente oxidante o bien por la presencia del oxígeno ambiental. Sin embargo, este espectro de XPS se comparará con el obtenido para el copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol).

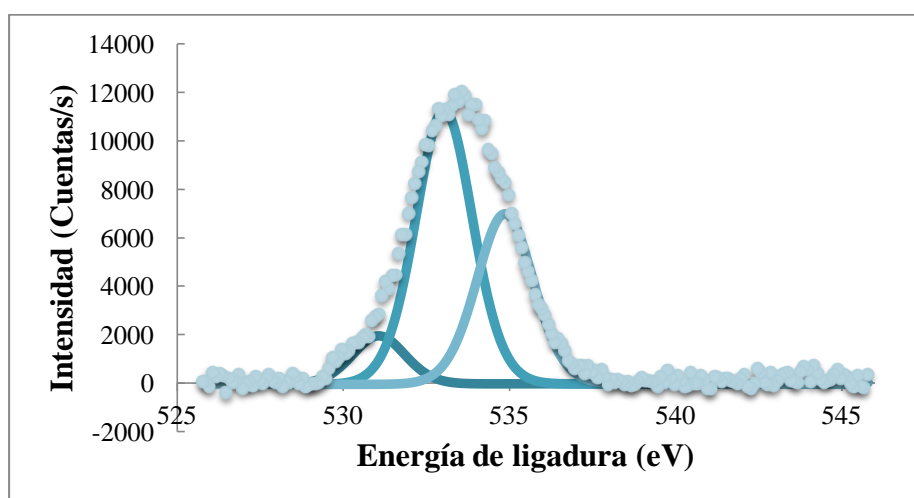


Figura 31. Espectro XPS O1s PANI emeraldina sal

Por tanto el espectro, no se pueden asignar a especies relacionadas con la estructura de la polianilina, sin embargo sí se han asignado en la tabla 12 para posteriormente compara con el espectro obtenido con el copolímero. El porcentaje atómico obtenido es de 10,2%.

Por otro lado, también se analiza el azufre, el cual puede encontrarse en los resultados por el agente oxidante utilizado en la síntesis química. En este caso, aparece con un porcentaje atómico muy bajo, por lo que se deduce que los lavados posteriores a la obtención de la PANI se han realizado correctamente.

A continuación, la tabla 12 muestra las energías de ligadura correspondientes a cada átomo, y el porcentaje atómico y másico en el que se encuentran.

Átomo	Energía de ligadura (eV)	% atómico	% másico
C anillo aromático	284,6	38,3	36,4
C-N	285,7	28,4	27,0
C-O y C=N	286,7	6,9	6,5
C=O	287,7	5,0	4,7
Grupos amino neutros	399,6	8,8	9,8
N cargados positivamente (C=N⁺)	401,5	2,4	2,6
O1s (C=O)	531,1	0,9	1,1
O1s (C-O-C)	533,0	5,7	7,2
O1s H₂O	534,9	3,6	4,5

Tabla 12. Energías de ligadura y porcentajes atómicos y másicos de cada átomo para la PANI sal

Una vez conocidos los porcentajes de cada átomo, se calcula la proporción (N/C) entre los átomos de N y C totales y además la relación entre los átomos de N con carga y sin carga (N⁺/N). La relación N/C es de 0,165, que al compararla con la relación teórica calculada anteriormente en análisis elemental de 0,195, se puede observar una pequeña diferencia entre ellas. Esto se debe a que en los cálculos teóricos, no se tiene en cuenta el porcentaje másico de oxígeno que aparece por contaminación, ya que en la estructura de la PANI no aparece, y por este motivo la relación experimental y teórica son diferentes. La relación N⁺/N es de 0,266, lo que nos indica un grado de dopaje del 26,6% , y por tanto, de nitrógenos protonados. El máximo nivel de dopado que puede alcanzar una polianilina dopada con ácido clorhídrico es del 42% ^[39], por lo que en este caso se ha logrado un alto grado de dopaje, y se confirma de nuevo que se trata de la estructura tipo emeraldina sal.

Los resultados obtenidos tras realizar XPS en la PANI emeraldina base se muestran a continuación.

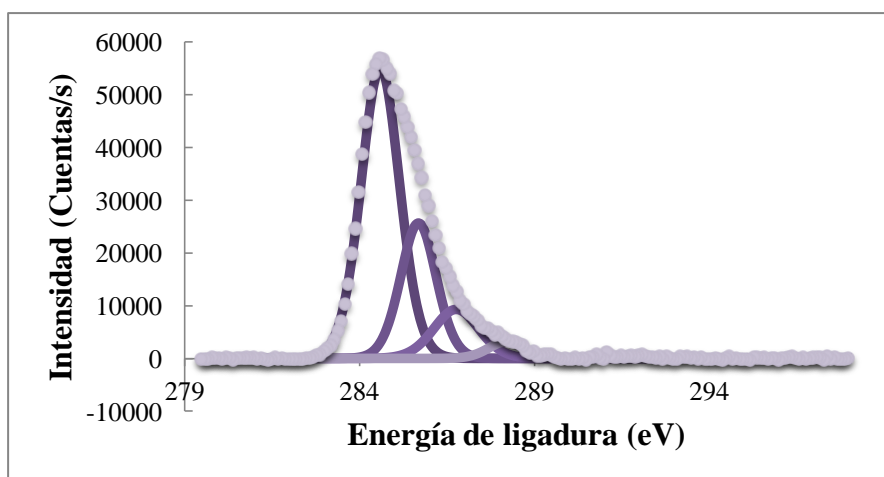


Figura 32. Espectro XPS C1s PANI emeraldina base

Al igual que en la PANI dopada, en la Figura 32 se observa también cuatro picos en el espectro del C1s, que se corresponden a cuatro tipos de carbono. El primer pico a 284,9 eV, se puede asociar al carbono del anillo aromático. El segundo pico a 285,7 eV, se asigna al carbono unido a nitrógeno (C-N), y el tercer pico a 286,7 eV, corresponde a las especies de la unidad quinona-imina (C=N). El último pico a 288,2 eV se asocia a la presencia del enlace (C=O) a grupos de carbono unidos a átomos de oxígeno en forma de grupos carboxílicos.

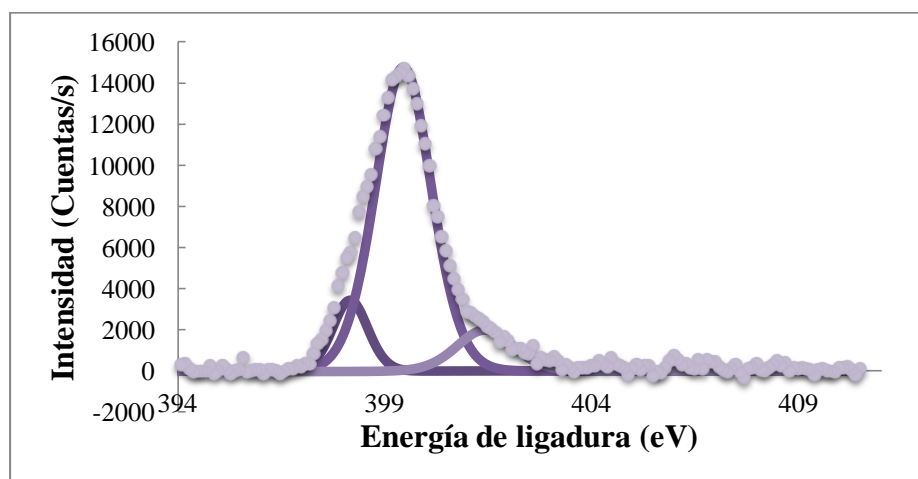


Figura 33. Espectro XPS N1s PANI emeraldina base

En el nivel N1s de la PANI desdopada (Figura 33) aparecen tres picos, el primero a 398,2 eV se asocia al nitrógeno tipo quinonaimina ($-\text{C}=\text{N}$), el segundo y el tercero que aparecen a 399,5 y 401,4 eV se asocian con un grupo amino neutro y con nitrógenos cargados positivamente ($\text{C}-\text{N}^+$), al igual que en el caso de la PANI emeraldina sal. En este caso, no debería encontrarse ninguna especie de N cargada, ya que se trata de una estructura que no posee ningún catión, pero como se ha realizado un desdopado a partir de la PANI emeraldina sal, puede que no se haya realizado correctamente y la estructura

tipo emeraldina base mantenta algunos grupos nitrogenados cargados. El porcentaje de estos nitrógenos cargados ha disminuido prácticamente la mitad (1,3%) en comparación con el contenido observado con la PANI dopada (2,4%).

En la Tabla 13 se muestra un resumen con las energías de ligadura y el porcentaje atómico y másico de cada átomo.

Átomo	Energía de ligadura (eV)	% atómico	% másico
C carbono anillo aromático	284,9	48,4	46,3
C-N	285,7	20,9	20,0
C-O y C=N	286,7	9,6	9,2
C=O	288,2	2,5	2,4
C=N quinona-imina neutro	398,2	1,4	1,6
Grupos amino neutros	399,5	9,5	10,6
N cargados positivamente (C=N⁺)	401,4	1,3	1,4
O1s C=O	531,5	1,2	1,5
O1s C-O-C	533,0	4,1	5,3
O1s H₂O	534,6	1,0	1,3

Tabla 13. Energías de ligadura y porcentajes atómicos y másicos de cada átomo para la PANI base

En este caso, la relación N/C es de 0,174, por lo que su valor es algo más cercano al teórico (0,195) que en el caso de la PANI dopada. Esto es debido a que en la PANI emeraldina base, el contenido en oxígeno es menor que en emeraldina sal, y aunque para realizar los cálculos teóricos no se tenga en cuenta su porcentaje, al ser menor su cantidad, los valores se pueden aproximar más. Al calcular la relación N⁺/N que es de 0,118, se observa que su valor disminuye más de la mitad en comparación con la PANI emeraldina sal, y esto se debe a que en la estructura emeraldina base no existen nitrógenos protonados, no obstante, para que esto se confirmase, no tendría que haber ningún nitrógeno protonado, ya que su presencia indica que la PANI no está del todo desdopada porque sigue teniendo un porcentaje de cargas positivas. Para poder obtener PANI emeraldina base pura, habría que haber realizado más lavados con amoníaco. Se puede decir que se confirma que la PANI tiene estructura tipo emeraldina base, pero con impurezas por la falta de lavados con la base para eliminar las cargas positivas.

Por último, se muestran los resultados obtenidos de realizar XPS en el copolímero PANI-co-POAP sintetizado.

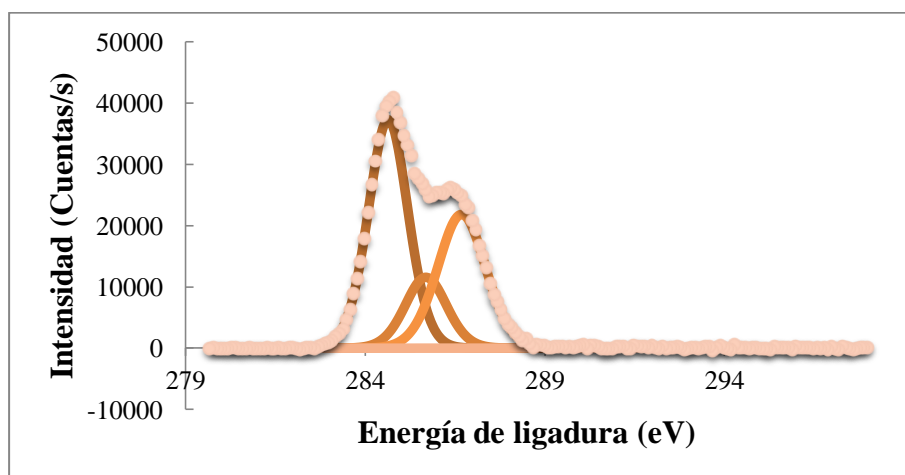


Figura 34. Espectro XPS C1s copolímero PANI-co-POAP

En la Figura 34 correspondiente al espectro del C1s, se puede ver que el copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol) también se observan cuatro picos, en el espectro C1s, y que pertenecen a cada uno de los carbonos presentes en la estructura. En primer lugar, a 284,6 eV se observa un pico que se asocia con el carbono del anillo aromático al igual que en las dos muestras de PANI anteriores. El segundo pico que aparece a 285,7 eV corresponde al carbono unido al nitrógeno (C-N). El siguiente pico a 286,7 eV pertenece a la especie de carbono unido a un nitrógeno de la unidad quinona-imina o a un oxígeno (C-O y C=N), y por último a 289,3 eV se asocia a un átomo de carbono unido a un átomo de oxígeno que podría ser en un grupo carbonilo o carboxílico. Lo que se observa es que el porcentaje del carbono asociado al enlace C-O-C aumenta considerablemente en comparación con el obtenido con la PANI, de 6,9%at se pasa a tener un 25,6%at, lo cual confirma que la estructura está formada por enlaces C-O-C.

En la figura 35, se muestra el análisis del nivel N1s para el copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol) con una relación de 50/50.

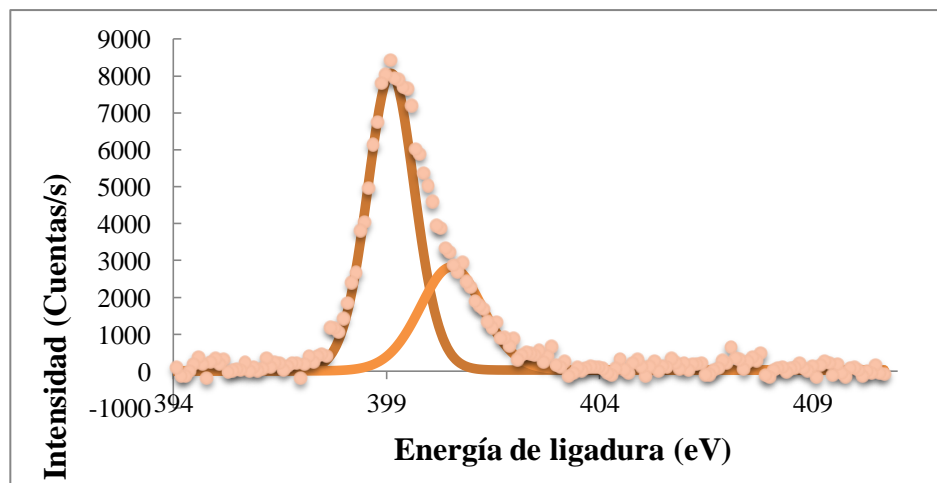


Figura 35. Espectro XPS N1s copolímero PANI-co-POAP

Al analizar el espectro, se ve como aparecen dos picos que pertenecen a los dos tipos de nitrógenos diferentes que hay en la estructura del copolímero. El primer pico a 399,1 eV corresponde al nitrógeno amínico (C-N) y el segundo pico a 400,5 eV, corresponde a los átomos de nitrógeno cargados positivamente. Una vez comprobado que las energías de ligadura corresponden a los enlaces mencionados anteriormente, se confirma que la estructura del copolímero se cumple.

En cuanto al análisis del oxígeno (Figura 36), en este caso las curvas obtenidas son diferentes. Lo primero que se observa es un aumento en el contenido en oxígeno, que pasa de 10,2%at en el caso de la PANI (tabla 12) a 19,4%at en el caso del copolímero (tabla 14).

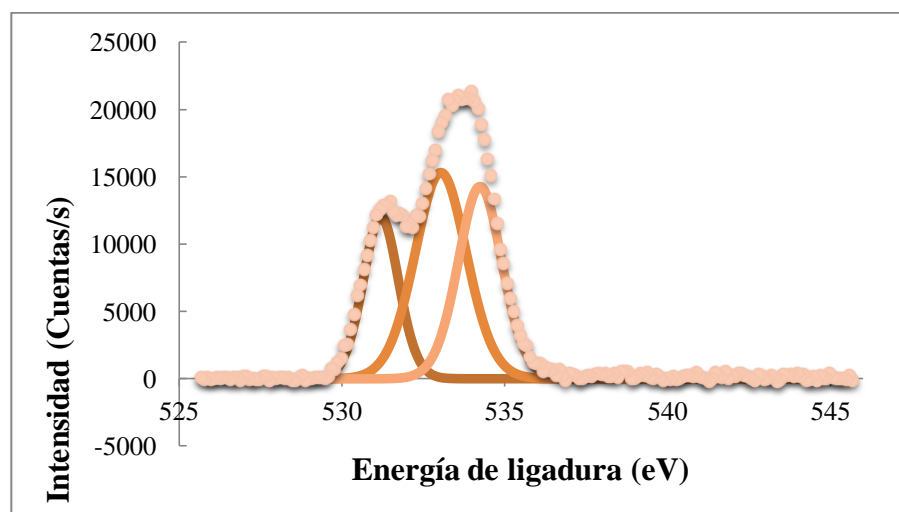


Figura 36. Espectro XPS O1s copolímero PANI-co-POAP

Al consultar con la bibliografía, se obtiene que el primer pico a 531,2 eV se asocia al enlace (C=O), que es el que se encuentra en la estructura del copolímero. Las demás curvas a 533,0 y 534,2 eV pueden asociarse, al igual que en los anteriores casos a

contaminación por sobreoxidación de la muestra o por el agente oxidante. También pueden atribuirse a contaminación por agua o incluso podría corresponder a un enlace simple C-O-C procedente de una estructura en el que el anillo que contiene el oxígeno se haya cerrado al unirse con el siguiente anillo, formando una nueva estructura.

En la siguiente tabla se muestran las energías de ligadura y el porcentaje atómico y másico de cada átomo procedente de la estructura del copolímero PANI/POAP.

Átomo	Energía de ligadura (eV)	% atómico	% másico
C anillo aromático	284,6	35,9	33,0
C-N	285,7	11,7	10,7
C-O y C=N	286,7	25,6	23,5
C=O	289,3	0,2	0,1
Grupos amino	399,1	4,6	5,0
N1s cargados positivamente C=N⁺	400,5	2,1	2,3
O1s C=O	531,2	4,5	5,5
O1s C-O-C	533,0	8,3	10,2
O1s H₂O	534,2	6,6	8,1

Tabla 14. Energías de ligadura y porcentajes atómicos y másicos de cada átomo

Se calcula la relación N/C experimental cuyo valor es de 0,108, un valor bajo comparado con el calculado experimentalmente para la estructura del copolímero, que es de 0,193. En cuanto a la relación N⁺/N que es de 0,461, indica que el grado de dopaje del copolímero es alto, ya que casi la mitad de los nitrógenos se encuentran protonados, lo que quiere decir que la adición del aminofenol aumenta la cantidad de cargas positivas. Por tanto, al calcular las cantidades obtenidas de cada átomo, se puede confirmar de nuevo que se trata del copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol).

4.5 Métodos experimentales

4.5.1 Solubilidad

Debido a que los polímeros son insolubles en los disolventes comunes, para comprobar la solubilidad de la PANI emeraldina sal, se utiliza el disolvente orgánico 1-metil-2-pirrolidona.

Se pesan 1,25g y se intentan disolver en 250ml del disolvente, aplicando calor y agitación, pero solo se disuelven 0,58g. Los cálculos para conocer la solubilidad en g/L se muestran a continuación:

$$s = \frac{0,58g}{250ml} \cdot \frac{1000ml}{1 L} = 2,32g/L$$

Como puede observarse la polianilina es soluble en 1-metil-2-pirrolidona en una concentración baja. No obstante, es un valor que indica que es soluble, ya que para considerar una sustancia insoluble, su solubilidad tiene que ser menor de $10^{-5}M$ ^[46].

Además, se comprueba la solubilidad del copolímero PANI-co-POAP utilizando el mismo disolvente orgánico. En este caso, al tener menor cantidad de producto, se utiliza un volumen de 40ml para disolverlo. Se va añadiendo poco a poco una cantidad conocida del copolímero, hasta que se satura la disolución y ya no se disuelve más, pudiendo llegar a disolver hasta 0,129g.

$$s = \frac{0,129g}{40ml} \cdot \frac{1000ml}{1 L} = 3,22g/L$$

Se puede observar que la solubilidad del copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol) ha aumentado en comparación con la PANI emeraldina sal, ya que al incluir grupos hidroxilo en la cadena del polímero, disminuyen las interacciones entre cadenas y aumenta la solubilidad^[39].

5. CONCLUSIONES

A pesar de existir distintos métodos para sintetizar los polímeros conductores, se utiliza la oxidación química ya que con ella se obtiene una mayor cantidad de polímero, que es lo que se pretende para poder realizar la caracterización de éstos.

En cuanto a la caracterización de la PANI tipo emeraldina sal, mediante las técnicas fisicoquímicas, se confirma que se corresponde con la estructura teórica, ya que en análisis elemental las relaciones experimentales y teóricas N/C e H/C son muy similares. Mediante FTIR se obtienen los espectros con las bandas características de esta estructura, y por XPS se confirma que el grado de dopaje es alto y que las energías de ligadura de los distintos átomos, concuerdan con las típicas de la PANI. En lo referente a la solubilidad, se observa que es soluble en el disolvente elegido. Por último, al medir la conductividad, se confirma que se trata de una polianilina conductora, tal como predice su estructura.

En la PANI emeraldina base, tanto en análisis elemental como en FTIR, se confirma que se trata de la misma estructura teórica, en cambio mediante XPS, se observa que aparecen nitrógenos protonados, propios de la estructura emeraldina sal, y esto se debe a que no se ha realizado correctamente el desdopado del polímero. En cuanto a la conductividad, se obtiene un valor de dos órdenes de magnitud menor que el de la PANI dopada, por lo que se trata de un polímero no conductor, ya que la única estructura de la polianilina que presenta conductividad es la emeraldina sal.

Por último en el copolímero poli(anilina-co-2-aminofenol), el análisis elemental confirma que se trata de la estructura teórica. Además, el espectro de FTIR concuerda con esta estructura, ya que presenta bandas correspondientes a un éter y que nos indica que tenemos una estructura quinoide con anillo cerrado tipo (fenoxacina). Por XPS, al analizar sus energías de ligadura y asociarlas a sus correspondientes átomos, se vuelve a confirmar que se trata de la estructura con grupos éter. Al medir la solubilidad, se observa como aumenta con respecto a la PANI emeraldina sal, ya que como se ha comentado anteriormente, la adición del aminofenol, aumenta esta propiedad al incorporar grupos hidroxilo a la estructura. Por último, al medir la conductividad, se obtiene un valor que se encuentra entre el valor de PANI emeraldina sal y PANI emeraldina base, es decir, hemos mejorado la solubilidad del polímero polianilina, sin embargo, la conductividad disminuye encontrándose dentro de unos límites razonables para considerarlo como un polímero semiconductor.

6. REFERENCIAS

- ¹ Nicholson, J.W. The Chemistry of Polymers; RSC Publishing: University of Greenwich, 2006.
- ² Zubimendi J. L.; Vhquez L.; Vara Js. M.; Triaca W. E.; Salvarezza R. C.; Arvia'J A. J. Early Stages of Platinum Electrodeposition on Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Scanning Tunneling Microscopy Imaging and Reaction Pathway *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5095-5102.
- ³ Green M. P.; Hanson K. J.; Car R.; Kindau I. STM Observations of the Underpotential Deposition and Stripping of Pb on Au(111) under Potential Sweep Conditions, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 3483-3498.
- ⁴ Callister, W.D. Materials Science and Engineering An Introductrion; John Wiley & Sons Inc: New York, 2007.
- ⁵ Smith, W.F; Hashemi, J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales; Mc Graw Hill: México, 2006.
- ⁶ Askland D.R. Ciencia e ingeniería de los materiales; International Thomson Editores: México, 1998.
- ⁷ Yuping D.; Guangli W.; Xiaogang L.; Zhijiang J.; Shunhua L.; Weiping L. On the correlation between structural characterization and electromagnetic properties of doped polyaniline, *Sol. St. Sci.* **2010**, 12, 1374-1381
- ⁸ Chandrasekhar P. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach; Kluwer Academic Publishers: USA, 2002.
- ⁹ Fritzsche J. About the aniline, a new decomposition product of Indigo, *J. Prakt. Chem.* **1840**, 20, 453-459
- ¹⁰ Green A. G.; Woodhead A. E. Aniline-black and allied compounds, *J. Chem. Soc.* **1910**, 97, 2388-2403.
- ¹¹ Gardini G. P. The Oxidation of Monocyclic Pyrroles, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1973**, 15, 67-98.
- ¹² Mohilner D. M.; Adams R. N.; Argersinger W. J. Investigation of de Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3618-3622.
- ¹³ Jozefowicz M.; Yu L. T.; Belorgey G.; Buvet R. J. Electrodes consisting of organic semiconductors, *Polym. Sci. Part C.* **1969**, 16, 2943.

- ¹⁴ Shirakawa H.; Louis E. J.; MacDiarmid A. G.; Chiang C. K.; Heeger A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivates of Polyacetylene, (CH) X, *J. Chem. Com.* **1977**, 285, 578-580.
- ¹⁵ Chiang J. C.; MacDiarmid A. G. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldina form to the metallic regime, *Synthetic Met.*, **1986**, 13, 193-205.
- ¹⁶ Rojas I.; Mora C.; Herrera H.J. Bandas de energía, origen y consecuencias, *Lat.Am. J.Phys.Educ.* **2007**, 1, 89-94.
- ¹⁷ Casanovas J.; Armelin E.; Iribarren J.I.; Alemán C. La Modelización Molecular como Herramienta para el Diseño de Nuevos Polímeros Conductores, *Pol.: Ci. e Tec.* **2005**, 15, 239-244.
- ¹⁸ Br J. L.; Street G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309-315.
- ¹⁹ Letheby H. On the production of a blue substance by electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.* **1862**, 15, 161-163.
- ²⁰ Millard M. Synthesis of Organics Polymers Films in Plasma, in *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*; Willey: New York, 1974.
- ²¹ Shen M. *Plasma Chemistry of Polymers*; Marcel Dekker: New York, 1976.
- ²² Österholm J.E.; Cao Y.; Klavetter F.; Smith P. Emulsion polymerization of aniline, *Pol.* **1994**, 35, 2902.
- ²³ Shao Y.; Jin Y.; Sun X.; Dong S. A method for cathodic polymerization of aniline by in situ electrogenerated intermediate at gold, *Thin. Solid. Film.* **2004**, 458, 47.
- ²⁴ Gospodinova N.; Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1443-1484.
- ²⁵ Sreedhar B.; Sairam M.; Chattopadhyay D. K.; Paromita P.; Mohan D. V. Thermal and XPS Studies on Polyaniline Salts Prepared by Inverted Emulsion Polymerization, *J. Appl. Pol. Sci.* **2006**, 101, 499-508.
- ²⁶ Adams P.N.; Laughlin P.J.; Monkman A.P. Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperaturas, *Syn. Met.* **1996**, 76, 157-160.
- ²⁷ Stejskal J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, 857-867.
- ²⁸ Echevarría R.; Miras M.C.; Barberó C. Síntesis y propiedades de películas compuestas de polianilina y polímeros dieléctricos, *Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA* (2003)

- ²⁹ Yang H. J.; Bard A. J. The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 339, 423-449.
- ³⁰ Barberó C.; Zerbino J.; Sereno L.; Posadas D. Optical properties of electropolymerized orthoaminophenol, *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 693-697.
- ³¹ Ma A.; Hu T.; Shan S.; Su H.; Wu S.; Jia Q. Morphologies and antibacterial properties of poly(o-aminophenol), *Polym. Adv. Technol.* **2014**, 25, 575-580.
- ³² Barbero C.; Silber J.J.; Sereno L. Formation of a novel electroactive film by electropolymerization of o-aminophenol. Study of its chemical structure and formation mechanism. Electropolymerization of analogous compounds *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 263, 333-352.
- ³³ Ohsaka T.; Kojima S.; Oyama N. Electrode kinetics of poly(o-aminophenol) film prepared by electro-oxidative polymerization of o-aminophenol and its electrochromic properties, *Electrochimica Acta*, **1988**, 33, 639-645.
- ³⁴ Zhang A.Q.; Cui C.Q.; Chen Y.Z.; Lee J.Y. Synthesis and electrochromic properties of poly-o-aminophenol, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 373, 115-121.
- ³⁵ Mu S. Electrochemical copolymerization of aniline and o-aminophenol, *Syn. Met.* **2004**, 143, 259-268.
- ³⁶ Hu X.; Liu Q.; Ma D.; Liu Z.; Kong Y.; Xue H. One-step synthesis of MnO₂ doped poly(aniline-co-o-aminophenol) and the capacitive behaviors of the conducting copolymer, *Chin. Chem. Lett.* **2015**, 26, 1367-1370.
- ³⁷ Mu S. Rechargeable batteries based on poly(aniline-co-o-aminophenol) and the protonation of the copolymer, *Syn. Met.* **2004**, 143, 269-275.
- ³⁸ Arévalo A.H.; Fernández H. ; Silber J.J.; Sereno L. Mechanism of electropolymerization of 1-naphthylamine in aqueous acid media, *Electrochim. Acta*. **1990**, 35, 741-748
- ³⁹ Arias J. Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, 2007.
- ⁴⁰ Sanchis C. Síntesis y caracterización de polianilinas auto-dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobencenosulfónico. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, 2012.
- ⁴¹ Smith B.C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press, USA, 1996.

⁴² Nichols R.J. IR Spectroscopy of Molecules at the Solid-Solution Interface in Adsorption of Molecules at Metal Electrodes, VCH Publishers Inc., Nueva York, 1992.

⁴³ Zimmermann A.; Künzelmann U.; Dunsch L. Initial states in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine as studied by in situ FT-IR and UV-Vis spectroelectrochemistry, *Syn. Met.* **1998**, *93*, 17-25.

⁴⁴ Wang S.; Tan Z.; Li Y.; Sun L.; Zhang T. Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites, *Termochim. Act.* **2006**, *441*, 191-194.

⁴⁵ La Surface. www.lasurface.com (accessed May 11, 2016).

⁴⁶ Petrucci R.; Harwood W.; Herring G. Química General, Prentice Hall, Madrid, 2003.